

Filed: April 18, 2001

Hisao YAMADA, et al.

METHOD FOR FORMING AZO COLORANT
USING DIAZO COMPOUND AND COUPLER
HAVING LEAVING GROUP AND RECORDING
MATERIAL USING THE COUPLER

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-116580

出 願 人

Applicant(s):

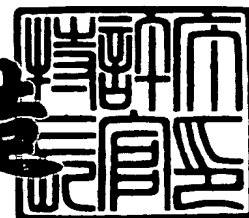
富士写真フイルム株式会社

J1033 U.S. PTO
09/836236
04/18/01

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3017653

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00168

【提出日】 平成12年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09B 29/00
G03C 1/52

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山田 尚郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鶴見 光之

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 濁川 和則

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第118712号

【出願日】 平成11年 4月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジアゾ化合物と離脱基を有するカプラーを用いたアゾ色素形成反応及びそのカプラーを用いた記録材料

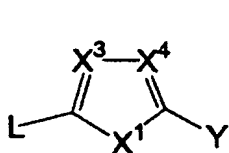
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアゾ化合物とカプラーとのアゾ色素形成反応であって、該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有し、且つ、両者のカップリング反応速度が離脱基を有していないカプラーを使用した場合の反応速度より向上することを特徴とするアゾ色素形成反応。

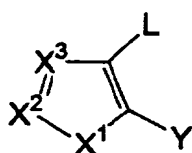
【請求項2】 ジアゾ化合物とカプラーとのアゾ色素形成反応であって、該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有し、且つ、両者のカップリング反応速度定数 k が $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以上であることを特徴とするアゾ色素形成反応。

【請求項3】 前記カプラーが、下記一般式 (1)、(2)、(3)、(4) 又は (5) で表される構造を有する事を特徴とする請求項1 又は請求項2 に記載のアゾ色素形成反応。

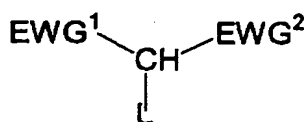
【化1】



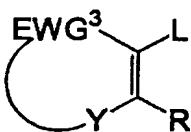
(1)



(2)



(3)



(4)



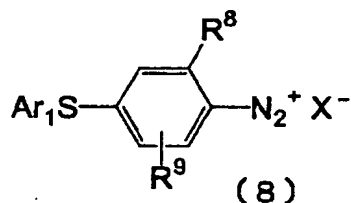
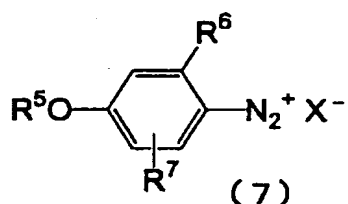
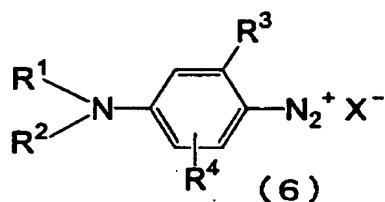
(5)

前記一般式 (1)、(2)、(3)、(4) 又は (5) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に 5 員芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な原子団を表わす。Y は、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよい

いアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、を表わす。Rは、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基を表わす。Zは、水酸基又は置換基を有してもよいアミノ基を表わす。Arは置換基を有してもよいベンゼン環、ナフタレン環、ビリジン環又はキノリン環を表わす。Lは、ジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な置換基を表わす。EWG¹、EWG²及びEWG³は、それぞれ独立に電子吸引性基を表わす。X¹とY、EWG¹とEWG²及びYとRは互いに連結して環を形成してもよい。

【請求項4】 前記ジアゾ化合物が、下記一般式(6)、(7)又は(8)で表される化合物であることを特徴とする請求項3に記載のアゾ色素形成反応。

【化2】



一般式(6)、(7)において、R¹及びR²は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。R¹とR²は、互いに連結して複素環を形成してもよいが、これらが同時に水素原子である事はない。R³は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよ

いアリールスルホニル基を表わす。 R^4 は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基を表わす。 R^5 は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。 R^6 、 R^7 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基を表わす。 R^6 と R^7 は、同一でも異なっても良い。 X^- は酸アニオンを表わす。

一般式(8)において、 Ar^1 は、置換基を有してもよいアリール基を、 R^8 と R^9 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基を表わす。 R^8 と R^9 は、同一でも異なっても良い。 X^- は酸アニオンを表わす。

【請求項5】 さらに、還元剤を使用することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のアゾ色素形成反応。

【請求項6】 さらに、塩基を使用することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のアゾ色素形成反応。

【請求項7】 前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)又は(5)において、 L がハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアリールスルホニルオキシ基、置換基を有してもよいアシルオキシ基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいジアルールアミノカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニルオキシ基、置換基を有してもよい N -ピラゾリル基、置換基を有してもよい N -イミダゾリル基、置換基を有してもよい N -ベンゾトリアゾリル基であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のアゾ色素形成反応。

【請求項8】 支持体上に、ジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して発色

させるカプラーとを含有する記録層を少なくとも一層有する記録材料であって、
該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有することを特徴とする記録材料。

【請求項 9】 支持体上に、ジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラーとを含有する記録層を少なくとも一層有する記録材料であって、
該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有し、両者のカップリング反応速度が離脱基を有していないカプラーを使用した場合の反応速度より向上し、
且つ、両者のカップリング反応速度定数 k が $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以上であることを特徴とする記録材料。

【請求項 10】 前記カプラーが、前記一般式 (1)、(2)、(3)、(4) 又は (5) で表される構造を有する事を特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の記録材料。

【請求項 11】 前記ジアゾ化合物が、前記一般式 (6)、(7) 又は (8) で表される化合物であることを特徴とする請求項 10 に記載の記録材料。

【請求項 12】 前記ジアゾ化合物が、マイクロカプセルに内包されることを特徴とする請求項 8 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジアゾ発色反応方式及びそれを応用した記録材料に関し、反応速度が速く、迅速な発色が実現できるアゾ色素形成反応及び記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

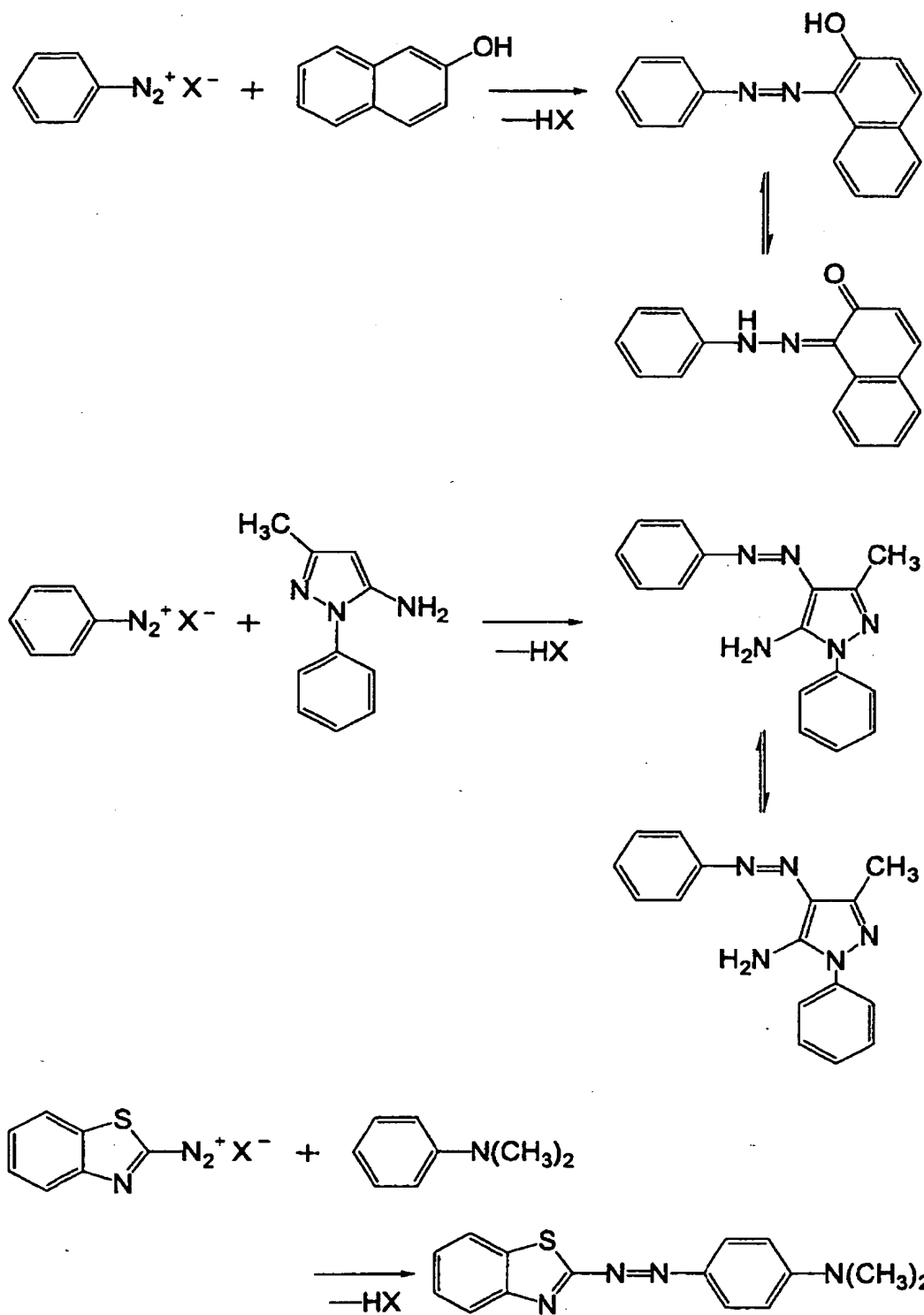
カプラーとジアゾ化合物とを使用するアゾ色素形成反応に関しては、数多くの報告例がある。代表的な成書としては、「Color Chemistry」(Heinrich Zollinger 著、Weinheim New York Bose L Cambridge, 1987)、「合成染料」(堀口博著、三共出版株式会社、1970年)等があり、アゾ色素あるいはアゾ顔料の章に詳細に説明がされている。

アゾ色素を形成する方法はいくつか知られているがアゾカップリングという反

応が一般的である。アソカップリングはジアゾ化合物とカップリング成分（以下カプラーと称す）によりアソ色素を形成する反応である。以下に代表的なアソカップリング反応の式を示す。

【 0 0 0 3 】

【化 3】



【0004】

上記の例からアゾカップリング反応において、ジアゾ化合物からはその対アニ

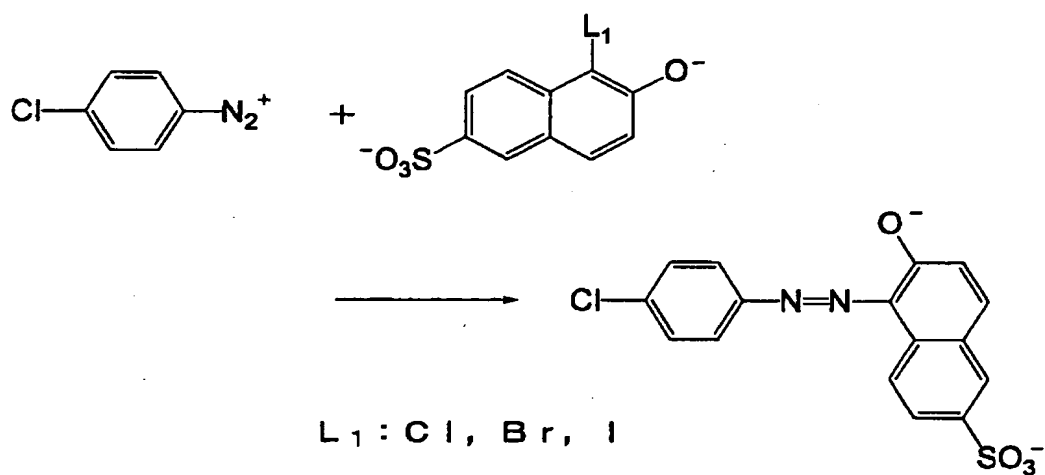
オン (X^-) が、カプラーからは水素原子が外れ、それとともにアゾ結合形成が起きることがわかる。

このように、カプラーとしてはアゾカップリングの起きる位置に水素原子が存在しているものがほとんどであり置換基を有しているものの例は少ない。

例えば、*Helvetica Chimica Acta* 55, 2139 (1972) では、カップリング部位に離脱基 (ハロゲン) を有するナフトール系カプラーと、p-クロロベンゼンジアゾニウム塩とのカップリング反応について報告している。しかしながら、これらの基を導入したカプラーは、無置換体に比べて、カップリング速度は、著しく低下している。

【0005】

【化4】



【0006】

この報告に限らず、アゾカップリング反応においては、カプラーのカップリング部位に置換基を導入することは、反応速度を遅くするというのが一般的理解であり、用いるジアゾ化合物としては電子吸引性基が置換されたジアゾ化合物や、 π -電子欠如系ヘテロ環骨格に結合したジアゾ化合物のように、高い反応性を有する組合せが好ましいとされていた。

【0007】

一方、ハロゲン化銀を用いる写真系では離脱基を有するカプラーは、幅広く検討され数多くの報告例がある (例えば、コロナ社、改訂 写真工学の基礎—銀塩

写真編一等)。しかしながら、これらの報告例における離脱基は、キノンジイミンのような発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基と定義されており、ジアゾニウム塩との反応により離脱しうる基を有する化合物に関して記載している例は見当たらない。

【0008】

カプラーとジアゾ化合物との反応を使用する発色反応においては、発色反応速度（カップリング速度）が大きく副反応が少ない事が大切な要求特性の一つである。アゾ色素合成や記録材料等への応用を考えると、実用上の点からアゾカップリングの反応速度にある程度の大きさ（速さ）を付与する事が必要となる。通常、同じジアゾ化合物を用いた場合、カップリング速度は、カプラーの骨格によりおおよそ決まってくる。カプラーのカップリング部位以外の置換基種を適当に変える事で、カップリング速度を上げる事は可能であるが、カプラーの安定性が下がり、種々の弊害を生じてくる。

【0009】

前記したような、ジアゾ化合物は、フェノール誘導体等のカプラーと反応してアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、さらに光照射によって分解し、その活性を失う。そのため、ジアゾニウム塩化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されているのは、先に述べた文献にも記載されている（日本写真学会編「写真工学の基礎－非銀塩写真編－」コロナ社（1982）89～117、182～201頁参照）。

【0010】

このジアゾ化合物の、光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾニウム塩化合物とカプラー化合物を画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第11巻 第4号（1982）290～296頁等）。

このような記録材料に応用した場合でも、先に述べたアゾしきそ形成反応におけるのと同様の問題がある。即ち、記録材料の発色性向上のためカプラーの活性

を上げていくとカプラーの安定性が下がり、地肌部のカブリなどが増加する、或いは、曝光着色が起きたり、光や熱に対する画像保存性が低下するなどの問題が生じ、カップリング活性と、カプラーの安定性とは相反する傾向に有るため、あるカプラー骨格においてカプラーの安定性を大きく損なうことなくカップリング活性を大幅に向上させる有効な方法は未だ見出されていなかった。一方、ジアゾ化合物の活性を上げる方法をとった場合には、カプセル化が困難となり、カブリが増加する傾向があり、発色にかかわるそれぞれの化合物の安定性を損なうことなく、発色性と安定性に優れた記録材料を得ることが切望されていた。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、カップリング活性が高く、反応速度が高く、発色性に優れたアゾ色素形成反応及びそれを応用した発色性に優れ、熱や光に対する安定性も良好な記録材料を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題が下記の離脱基を有するカプラーを用いたアゾ色素形成反応によって解決されることを見出して本発明を完成した。

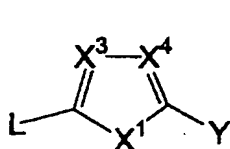
即ち、本発明は、ジアゾ化合物とカプラーとのアゾ色素形成反応であって、該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有し、且つ、両者のカップリング反応速度が離脱基を有していないカプラーを使用した場合に比べて向上することを特徴とする。従来の離脱基を有するカプラーを用いたアゾ色素形成反応に対して、本発明では、電子供与性基が置換したベンゼンジアゾニウム塩をジアゾ化合物として使用すること、還元剤や塩基を併用することが新規であり、従来にはみられないような、カップリング速度の大幅向上と、速やかなアゾ色素形成を達成した。

【 0 0 1 3 】

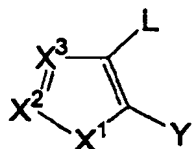
このようなアゾ色素形成反応に用いられる好ましいカプラーとしては、下記一般式（１）、（２）、（３）、（４）又は（５）で表わされる構造を有するものが挙げられる。

【0014】

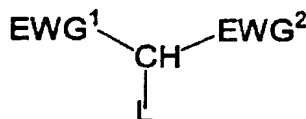
【化5】



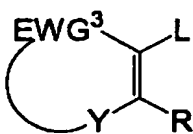
(1)



(2)



(3)



(4)



(5)

【0015】

前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)又は(5)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に5員芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な原子団を表わす。Yは、水酸基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、を表わす。Rは、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基を表わす。Zは、水酸基又は置換基を有してもよいアミノ基を表わす。Arは置換基を有してもよいベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環又はキノリン環を表わす。Lは、ジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な置換基を表わす。 EWG^1 、 EWG^2 及び EWG^3 は、それぞれ独立に電子吸引性基を表わす。 X^1 とY、 EWG^1 と EWG^2 及びYとRは互いに連結して環を形成してもよい。

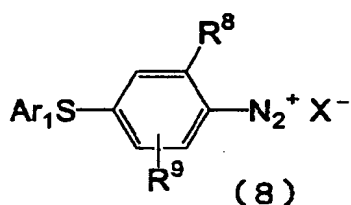
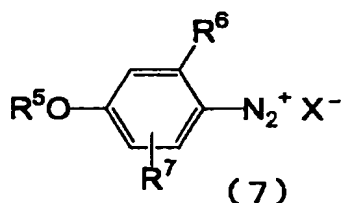
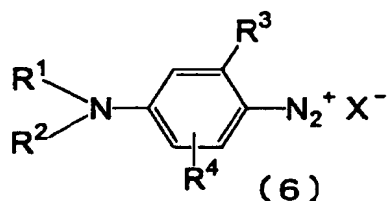
前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)又は(5)においてそれらの構造が互変異性体を取りうる場合、互変異性体も一般式に含まれる。

【0016】

また、このような反応に与る他方の成分であるジアゾ化合物としては、下記一般式(6)、(7)又は(8)で表される構造を有するものが好適なものとして挙げられる。

【0017】

【化6】



【0018】

一般式(6)、(7)において、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。 R^1 と R^2 は、互いに連結して複素環を形成してもよいが、これらが同時に水素原子である事はない。 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表わす。 R^4 は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基を表わす。 R^5 は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。 R^6 、 R^7 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基を表わす。 R^6 と R^7 は、同一であっても異なっても良い。 X^- は酸アニオンを表わす。

本発明のアゾ色素形成反応においては、反応促進剤として、還元剤及び／又は塩基を使用することで反応速度の一層の向上を実現できる。

【 0 0 1 9 】

本発明のアゾ色素形成反応においては、前記一般式（１）、（２）、（３）、（４）又は（５）においてLが、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアリールスルホニルオキシ基、置換基を有してもよいアシルオキシ基、置換基を有してもよいベンゾイルオキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいジアルールアミノカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいN-ピラゾリル基、置換基を有してもよいN-イミダゾリル基、置換基を有してもよいN-ベンゾトリアゾリル基であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明のアゾカップリング反応方法を利用すれば、安定性に優れ、発色速度が大きいと、ジアゾ化合物とカプラーとの発色反応が効率的に進行し、使用するジアゾ化合物の発色濃度が十分に発現されることになり、優れた発色濃度が得られる。この発色速度が低いと、反応進行中に経時的にジアゾ化合物が失活する機会が増加するため、十分な発色濃度がでにくくなる。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の請求項８に係る記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラーとを含有する記録層を少なくとも一層有する記録材料であって、該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有することを特徴とする。

さらに、本発明の請求項９に係る記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラーとを含有する記録層を少なくとも一層有する記録材料であって、該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有し、両者のカップリング反応速度が離脱基を有していないカプラーを使用した場

合の反応速度より向上し、且つ、両者のカップリング反応速度定数 k が $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以上であることを特徴とする。

【0022】

これらの記録材料に用いられる前記カプラーは、前記一般式 (1)、(2)、(3)、(4) 又は (5) で表される構造を有するものであることが好ましく、また、これらと組み合わせて用いられるジアゾ化合物は、前記一般式 (6)、(7) 又は (8) で表される化合物であることが効果の観点から好ましい。さらに、前記ジアゾ化合物は、マイクロカプセルに内包されていることが安定性の観点から好ましい。

【0023】

なお、本発明において「カップリング速度」とは、反応に係るジアゾ化合物が UV の長波領域に吸収を有しているという制約から、カプラーを大過剰用いた擬一次反応速度を測定したものであり、次のような値として定義する。

ジアゾ化合物を 8×10^{-5} モル濃度含有する溶液と、カプラー及び塩基を各々 8×10^{-3} モル濃度含有する溶液と、をストップドフロー測定装置（大塚電子社製、RA-401）を用いて当量混合し、生成する色素吸光度の時間変化を測定し、下記数式 (1) からカップリング速度定数 (k) を算出した。

【0024】

$$d[\text{色素}] / dt = k' [\text{ジアゾ化合物}] [\text{カプラー解離体}] \quad \text{数式 (1)}$$

【0025】

ただし、前記数式 (1) において、 t は時間 (s) を意味し、[色素] は、色素の生成モル量 (mol) を意味し、[ジアゾ化合物] は、初期のジアゾ化合物のモル量 (mol) を意味し、[カプラー解離体] はカプラー解離体のモル量 (mol) を意味する。

カプラー及び塩基をジアゾ化合物に対して大過剰用いる場合、数式 (1) の [カプラー解離体] は定数とみなすことができる。

$$k = k' [\text{カプラー解離体}] \quad \cdots \cdots \text{数式 (2)}$$

本発明において、数式 (2) における k をカップリング速度定数 ($/S$) と定義する。

なお、反応に用いた溶媒名をkの後に（ ）をつけて示す。例えば、酢酸エチルの場合k（酢酸エチル）と書く。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明のアゾ色素形成反応について説明する。

通常のアゾカップリング反応方法においてジアゾ化合物とカップリングするカプラーを一般式（9）とした場合、反応に与る基は-Hであるが、これを本発明のアゾカップリング反応方法に適用する場合に当てはめれば、離脱基を有するカプラーは、一般式（10）で表わされる。

【0027】



【0028】

ここで、C_pはカプラーの母核を、Hは水素原子を、Lはジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な置換基（以下、適宜、離脱基と称する）を表わす。

【0029】

離脱基-Lはカプラー母核に置換基として1つだけ導入されていてもよく、2つ以上導入されていてもよい。離脱基の種類としては、ハロゲン原子、芳香族アゾ基、酸素・窒素・硫黄もしくは炭素原子を介してカップリング位を結合するアルキル基、アリール基もしくは複素環基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アルキル・アリール若しくは複素環カルボニル基又は窒素原子でカップリング部位と結合する複素環基であり、具体的には、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルもしくは、アリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル・アリールもしくはヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基などがあり、これらの離脱基に

ふくまれるアルキル基、もしくは複素環基は、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等の置換基で更に置換されていてもよい。

【0030】

置換基が2つ以上導入されている場合、それらは同一でも異なってもよく、これらの置換基がさらに先に挙げたような置換基を有していてもよい。

また、Lはカプラー母核と環を形成していてもよい。

【0031】

離脱基は、さらに詳しくはハロゲン原子（フッ素、臭素、塩素、沃素）、アルコキシ基（例えば、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ、エトキシカルボニルメトキシ）、アリールオキシ基（例えば、4-メチルフェノキシ、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、3-エトキシカルボキシフェノキシ、3-アセチルアミノフェノキシ、2-カルボキシフェノキシ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルキルもしくはアリールスルホニルオキシ基（例えば、メタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ）、アシルアミノ基（例えば、ジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ）、アルキルもしくはアリールスルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えば、エトキシカルボニルオキシ、ペンジルオキシカルボニルオキシ）、アルキル・アリールもしくはヘテロ環チオ基。（例えば、エチルチオ、2-カルボキシエチルチオ、ドデシルチオ、1-カルボキシドデシルチオ、フェニルチオ、2-ブトキシ- ϵ -オクチルフェニルチオ、テトラゾリルチオ）、アリールスルホニル基（例えば、2-ブトキシ- ϵ -オクチルフェニルスルホニル）、アリールスルフィニル基（例えば、2-ブトキシ- ϵ -オクチルフェニルスルフィニル）、ガルバモイルアミノ基（例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ）、5員もしくは6員の含窒素ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1, 2-

ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)、アリアルアゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ)等である。これらの基はさらに置換されてもよい。

【0032】

本発明のアゾカップリング反応方法において使用する「離脱基を有するカプラー」としては、ジアゾ化合物との関連において請求項に規定する反応速度の規定を満たすものであれば、公知のいずれのカプラーも使用できるが、一般的には、ピロール等のヘテロ5員環化合物、1,3-ジケトン等の活性メチレン化合物が好ましく挙げられ、特に、前記一般式(1)～(5)で表されるカプラーが、離脱基導入による速度向上効果が高いため好ましい。

【0033】

前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)又は(5)において、Yが置換基を有するアミノ基を表す場合、好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルアミノスルホニル基、アリールアミノスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルホスホニル基、アリールホスホニル基、アルケニル基等が挙げられる。Yが置換基を有するアルキル基を表す場合、好ましい置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基等が挙げられる。Yが置換基を有するアリール基を表す場合、好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基等が挙げられる。Yが置換基を有するアルコキシ基を表す場合、好ましい置換基としては、前記アルキル基の好ましい置換基と同様のものが、また、置換基を有するアリールオキシ基を表す場合、好ましい置換基としては、前記アリール基の好ましい置換基と同様のものが挙げられる。

また、Rの官能基に導入し得る好ましい置換基は、それぞれYにおいて例示し

たものと同様のものを挙げることができる。Zが置換基を有してもよいアミノ基を表す場合、導入し得る置換基としては、前記Yのアミノ基におけるのと同様のものを挙げることができる。Arのベンゼン環、ナフタレン環、ビリジン環又はキノリン環が置換基を有する場合、好ましい置換基としては、Yのアリール基において挙げたものを同様にあげることができる。

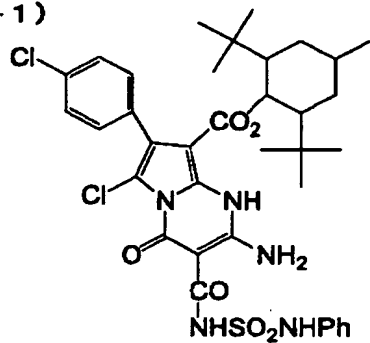
【 0 0 3 4 】

本発明に好ましく用いられる具体的化合物の例 (C-1) ~ (C-116) を以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。ここで一般式 (1) に属する化合物の例は (C-1) ~ (C-69) であり、一般式 (2) に属する化合物の例は (C-70) ~ (C-82) であり、一般式 (3) に属する化合物は (C-83) ~ (C-96) であり、一般式 (4) に属する化合物は (C-97) ~ (C-105) であり、一般式 (5) に属する化合物は (C-106) ~ (C-116) である。

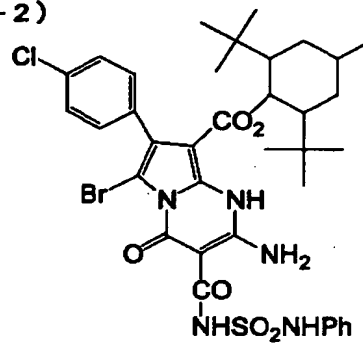
【 0 0 3 5 】

【化 7】

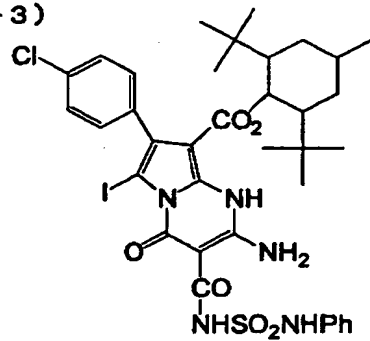
(C-1)



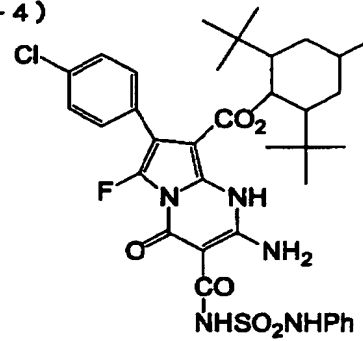
(C-2)



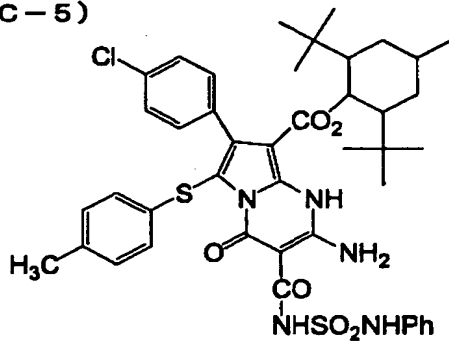
(C-3)



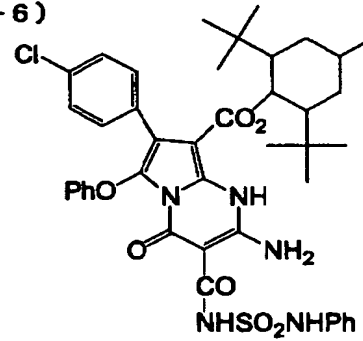
(C-4)



(C-5)



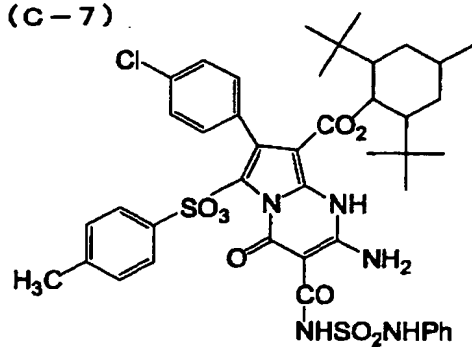
(C-6)



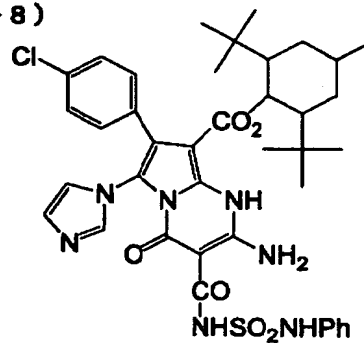
【0036】

【化 8】

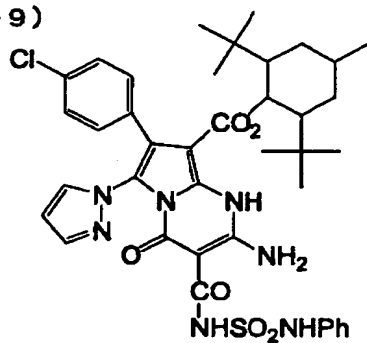
(C-7)



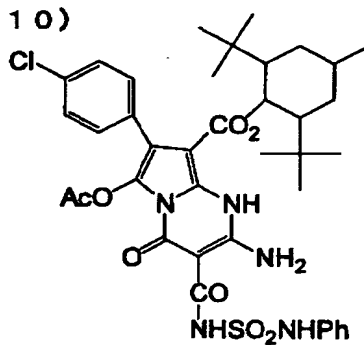
(C-8)



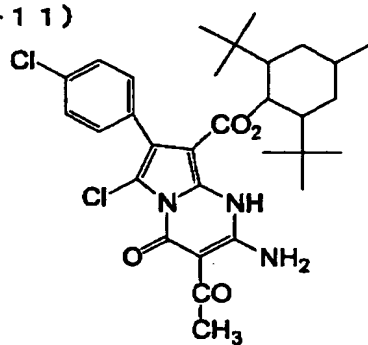
(C-9)



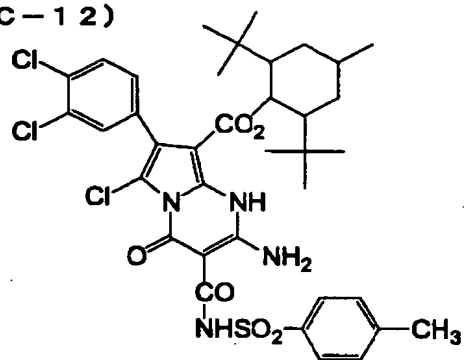
(C-10)



(C-11)



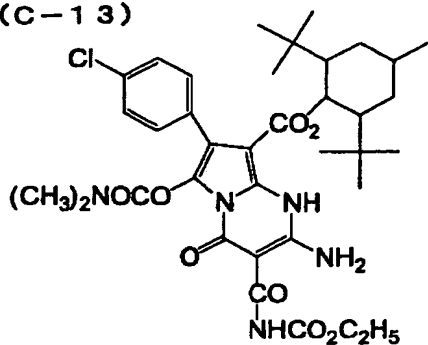
(C-12)



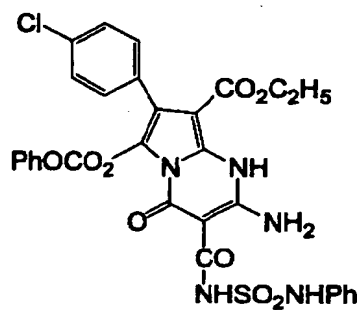
【0037】

【化 9】

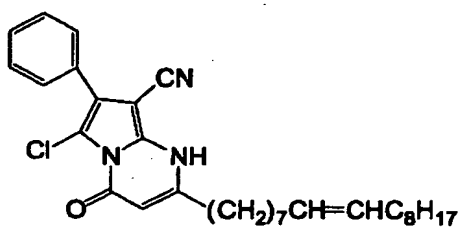
(C-13)



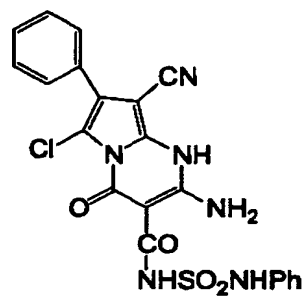
(C-14)



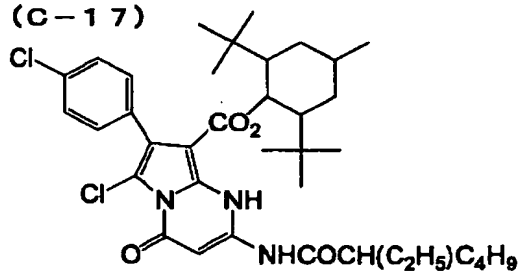
(C-15)



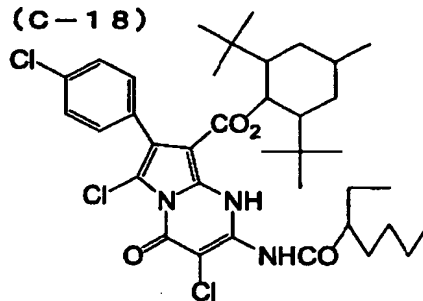
(C-16)



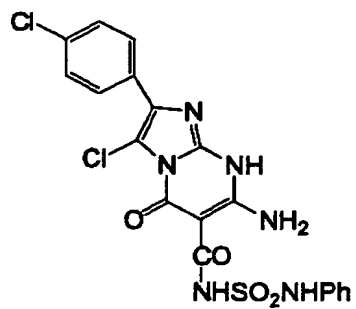
(C-17)



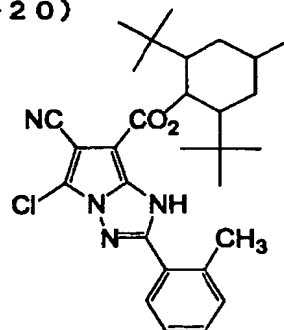
(C-18)



(C-19)



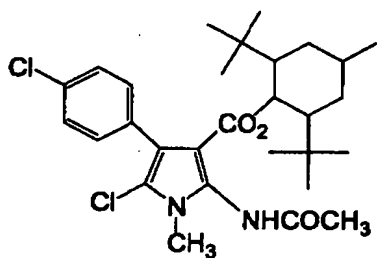
(C-20)



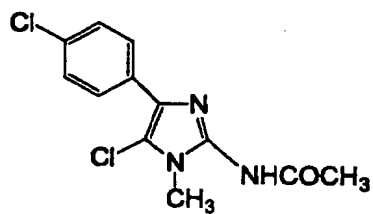
【0038】

【化 10】

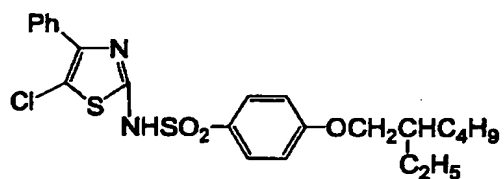
(C-21)



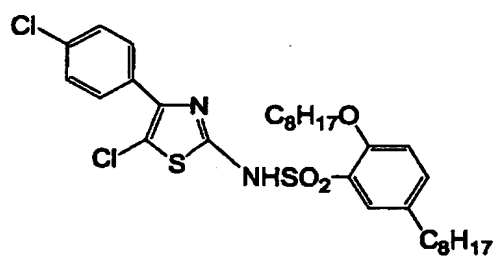
(C-22)



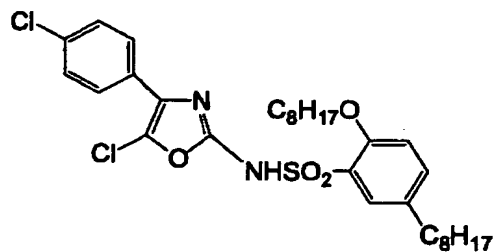
(C-23)



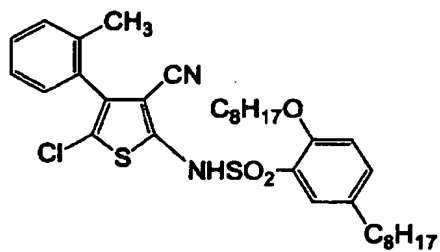
(C-24)



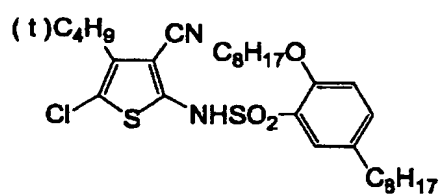
(C-25)



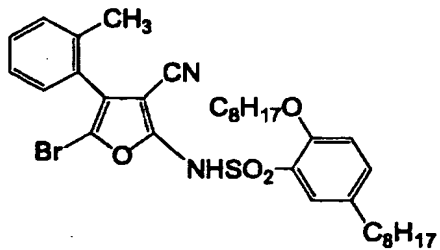
(C-26)



(C-27)



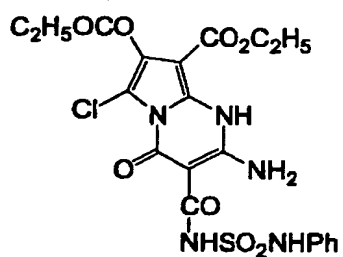
(C-28)



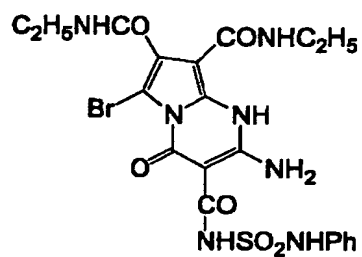
【0039】

【化 1 1】

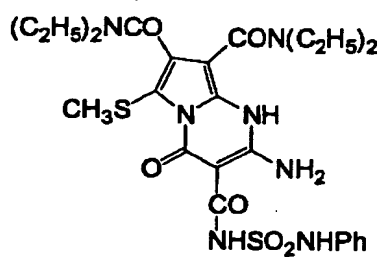
(C-29)



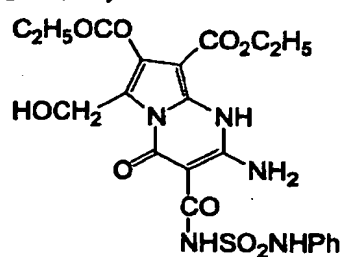
(C-30)



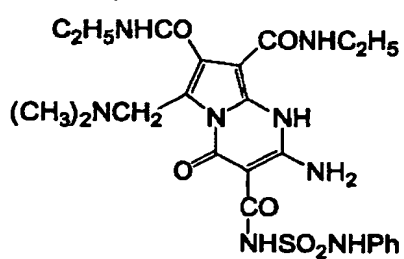
(C-31)



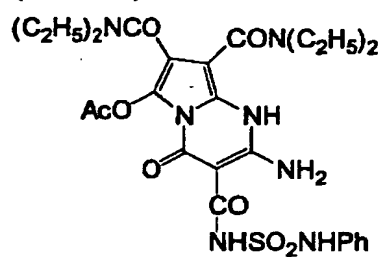
(C-32)



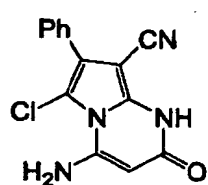
(C-33)



(C-34)

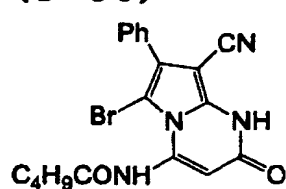


(C-35)



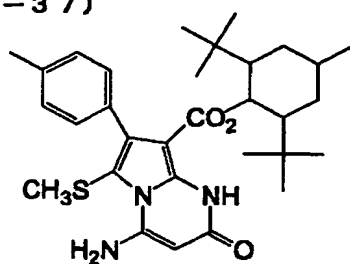
【0040】

(C-36)

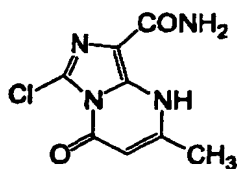


【化 12】

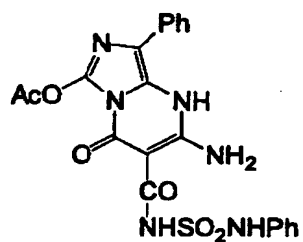
(C-37)



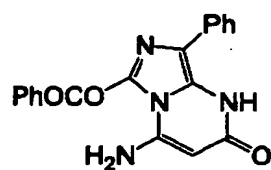
(C-38)



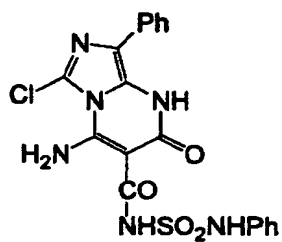
(C-39)



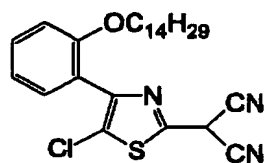
(C-40)



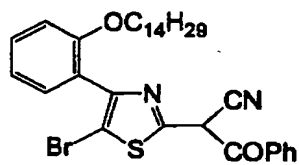
(C-41)



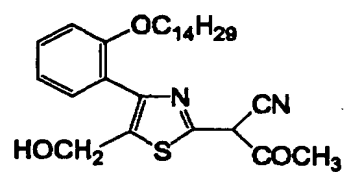
(C-42)



(C-43)



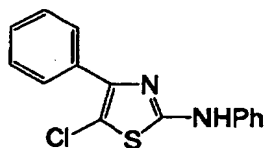
(C-44)



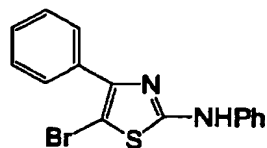
【0041】

【化 13】

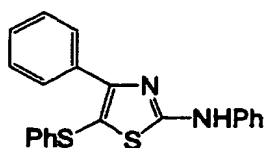
(C-45)



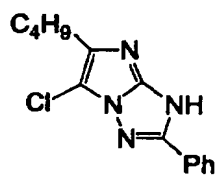
(C-46)



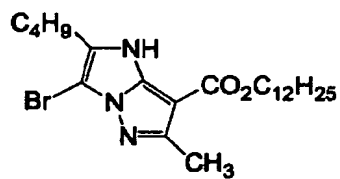
(C-47)



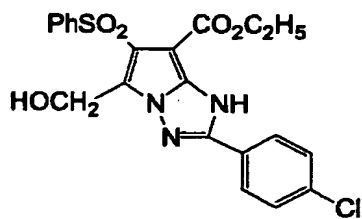
(C-48)



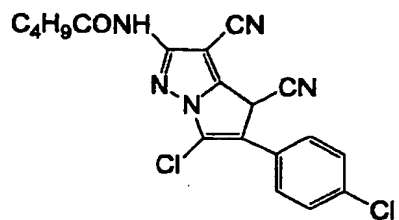
(C-49)



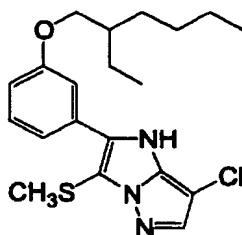
(C-50)



(C-51)



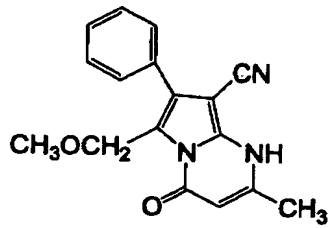
(C-52)



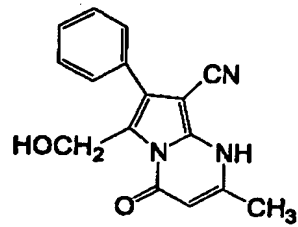
【0042】

【化 14】

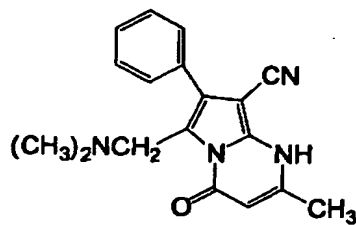
(C-53)



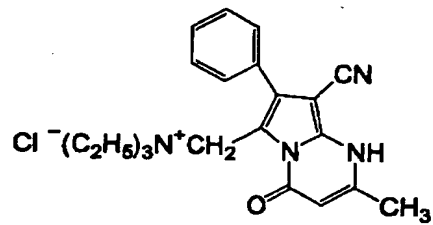
(C-54)



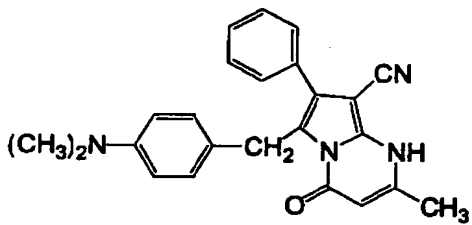
(C-55)



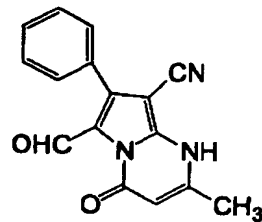
(C-56)



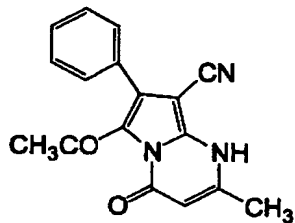
(C-57)



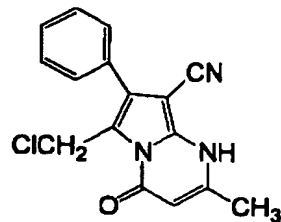
(C-58)



(C-59)



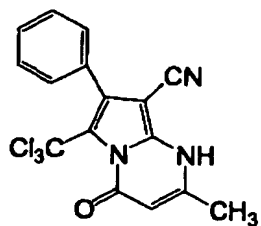
(C-60)



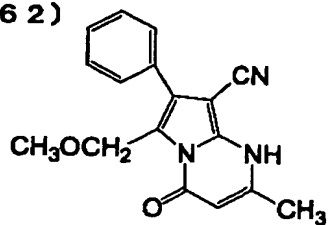
【0043】

【化 15】

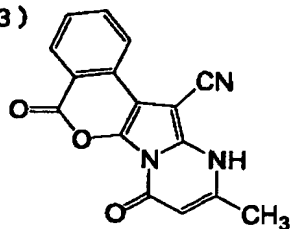
(C-61)



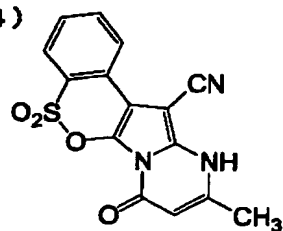
(C-62)



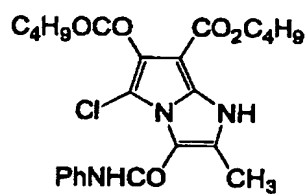
(C-63)



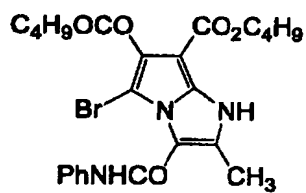
(C-64)



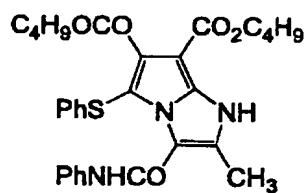
(C-65)



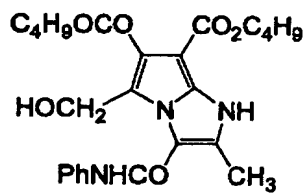
(C-66)



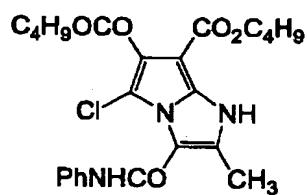
(C-67)



(C-68)



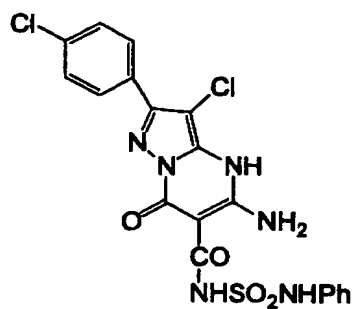
(C-69)



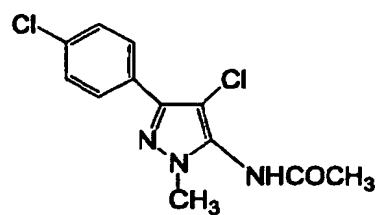
【0044】

【化 16】

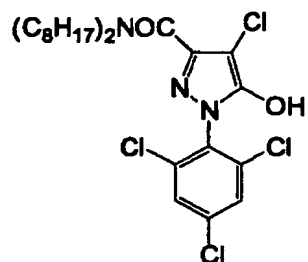
(C-70)



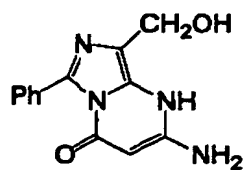
(C-71)



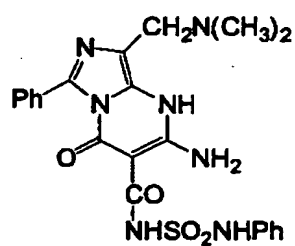
(C-72)



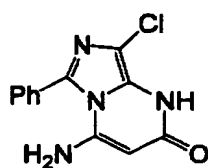
(C-73)



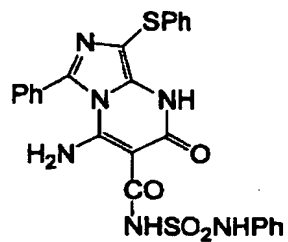
(C-74)



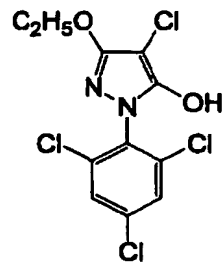
(C-75)



(C-76)



(C-77)



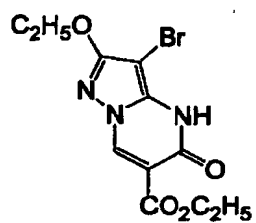
【0045】

【化 17】

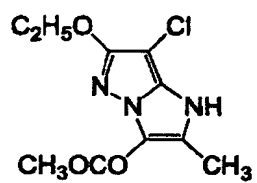
(C-78)



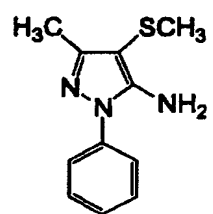
(C-79)



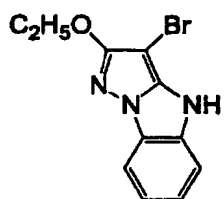
(C-80)



(C-81)



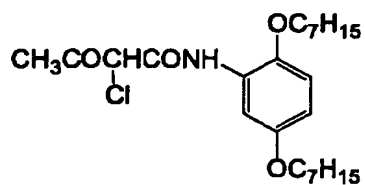
(C-82)



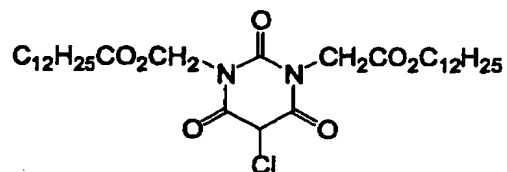
【0046】

【化 18】

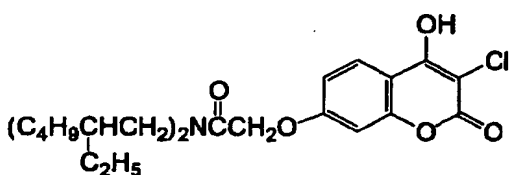
(C-83)



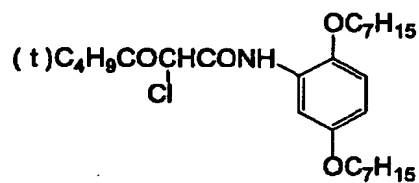
(C-84)



(C-85)



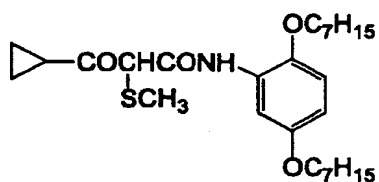
(C-86)



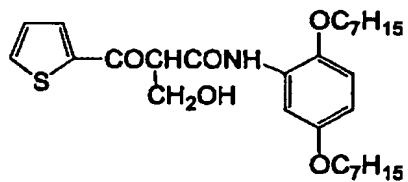
(C-87)



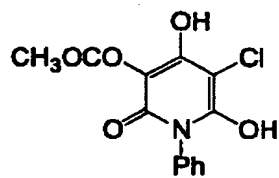
(C-88)



(C-89)



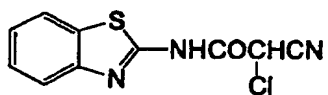
(C-90)



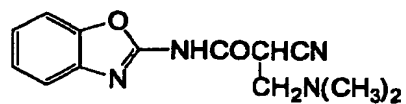
【0047】

【化 19】

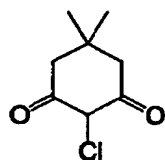
(C-91)



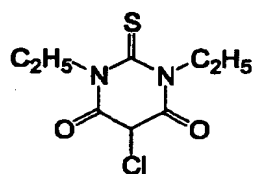
(C-92)



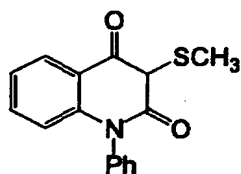
(C-93)



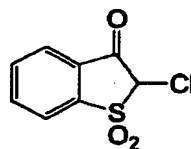
(C-94)



(C-95)



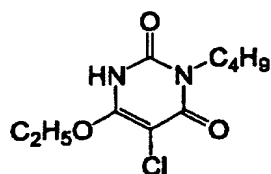
(C-96)



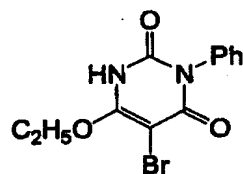
【0048】

【化 20】

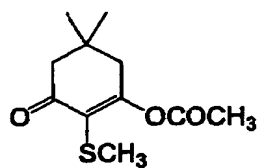
(C-97)



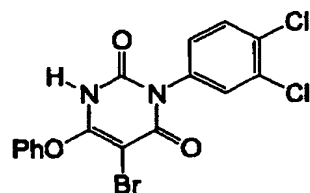
(C-98)



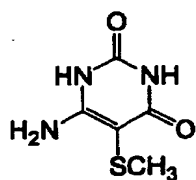
(C-99)



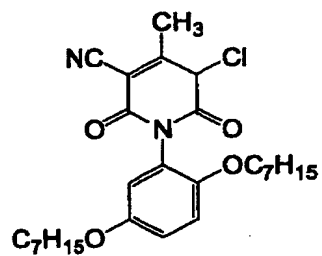
(C-100)



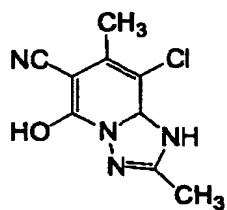
(C-101)



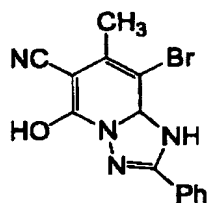
(C-102)



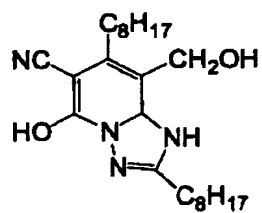
(C-103)



(C-104)



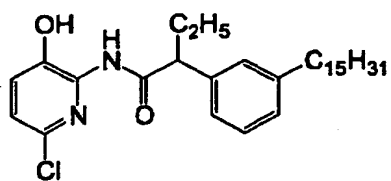
(C-105)



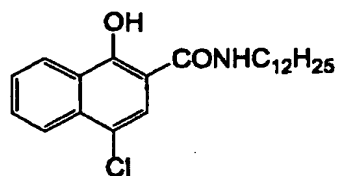
【0049】

【化 21】

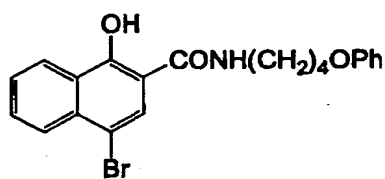
(C-106)



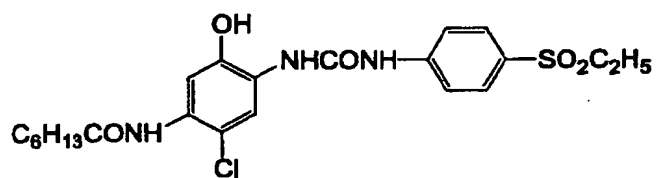
(C-107)



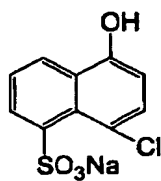
(C-108)



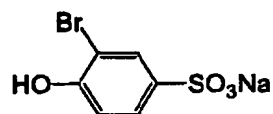
(C-109)



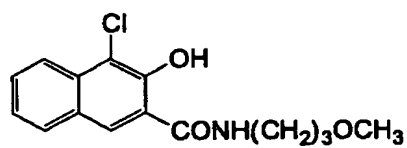
(C-110)



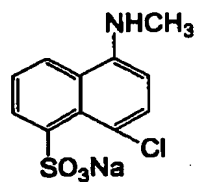
(C-111)



(C-112)



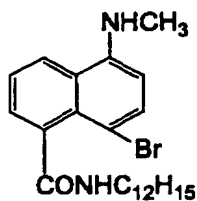
(C-113)



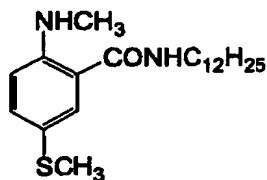
【0050】

【化 22】

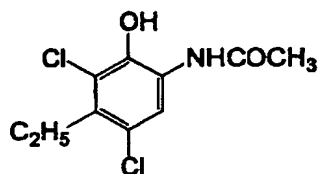
(C-114)



(C-115)



(C-116)



【0051】

本発明に用い得る離脱基を有するカプラー化合物は、種々の方法により合成できるが、通常は対応するカプラー（カップリング部位が無置換のもの）に対して、適当なハロゲン化剤を反応させるか、又は、カップリング部位がクロロあるいはブロモ置換カプラーに対して、適当な求核剤を反応させるかによって得られる。ハロゲン化剤の例としては、N-クロロこはく酸イミド、N-ブロモこはく酸イミド、N-ヨードこはく酸イミド、N-クロロヒダントイン、臭素、テトラブチルアンモニウムトリプロミド等があげられる。求核剤としては、置換フェノール、置換チオフェノール、ピラゾール、イミダゾール等が挙げられる。

【0052】

本発明の反応方法において前記カプラーと反応して発色するジアゾ化合物には特に制限はなく、下記一般式（A）で表わされるジアゾ化合物から任意に選択して用いることができる。このジアゾ化合物は、加熱によりカプラーとカップリング反応をおこして発色し、また光により分解する化合物である。

【0053】



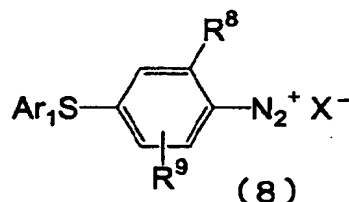
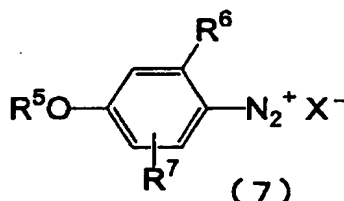
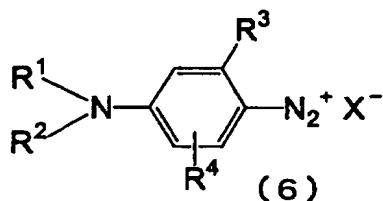
（式中、Ar は芳香族部分を示し、X⁻ は酸アニオンを示す。）

【0054】

なかでも、ジアゾ化合物としては、下記一般式（6）（7）又は（8）で表わされるジアゾ化合物であることが好ましい。

【0055】

【化23】



【0056】

前記一般式（6）、（7）において、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。 R^1 と R^2 は、互いに連結して複素環を形成してもよいが、これらが同時に水素原子である事はない。 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表わす。 R^4 は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基を表わす。 R^5 は、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表わす。 R^6 は、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表わす。 X^- は酸アニオンを表わす。

前記一般式（8）において、 Ar^1 は、置換基を有してもよいアリール基を、 R^7 と R^8 は、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基を表わす。 R^7 と R^8 は、同一でも異なっても良い。 X^- は酸アニオンを表わす。

【0057】

前記一般式（6）、（7）において、 R^1 及び R^2 が置換基を有するアルキル基

を表わす場合、好ましい置換基としては、前記一般式 (1) から (5) の Y におけるアルキル基と同じものを挙げることができる。

R^3 の、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基における好ましい官能基は、それぞれ前記一般式 (1) から (5) の Y 及び R において挙げたのと同様である。また、置換基を有するアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表わす場合、それぞれ、前記 Y におけるアルキル基、アリール基で挙げたものと同様である。

R^4 が置換基を有するアルキル基、アルコキシ基を表わす場合、導入される置換基は、先に Y のアルキル基、アルコキシ基において述べたものが同様に好ましい。

$R^5 \sim R^8$ がアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基の場合、導入し得る置換基としては、Y においてアルキル基の置換基として挙げたものが、アリールチオ基、アリールオキシ基を表す場合には、同様にアリール基の置換基として挙げたものがそれぞれ好ましい。

【 0 0 5 8 】

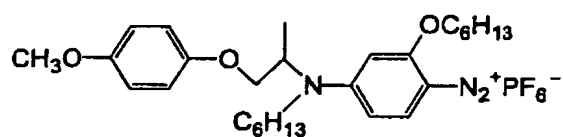
このような構造を有するジアゾ化合物は離脱基導入による速度向上効果が高いため好ましく用いられる。

本発明に好ましく用いられるジアゾ化合物の具体例 (D-1) ~ (D-49) を以下に示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

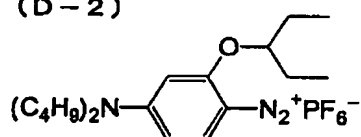
【 0 0 5 9 】

【化 24】

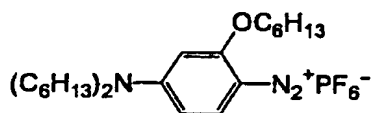
(D-1)



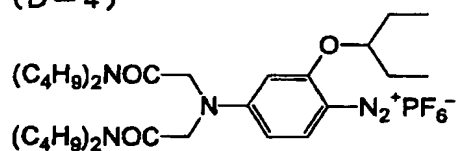
(D-2)



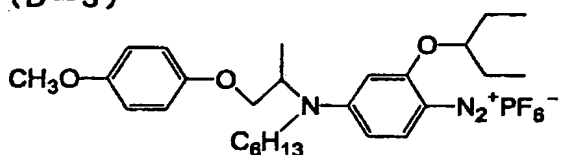
(D-3)



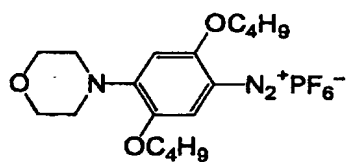
(D-4)



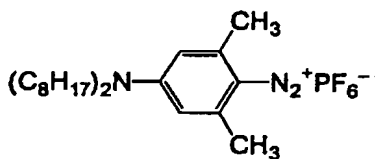
(D-5)



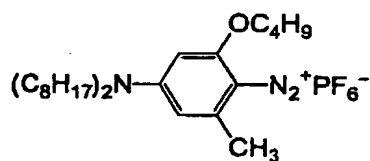
(D-6)



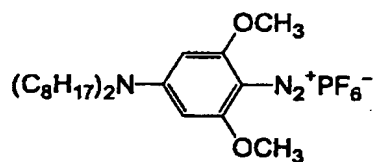
(D-7)



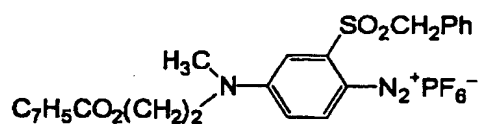
(D-8)



(D-9)



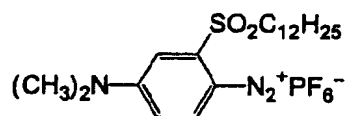
(D-10)



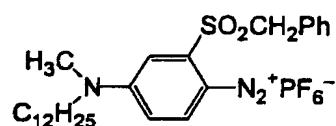
【0060】

【化 25】

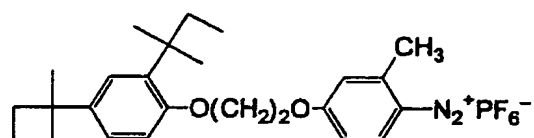
(D-11)



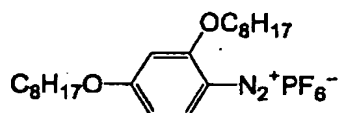
(D-12)



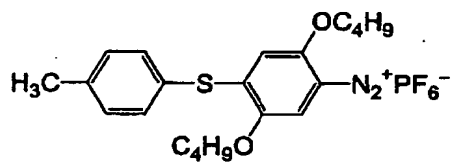
(D-13)



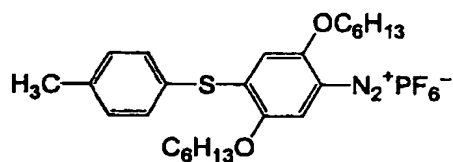
(D-14)



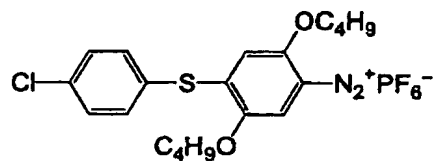
(D-15)



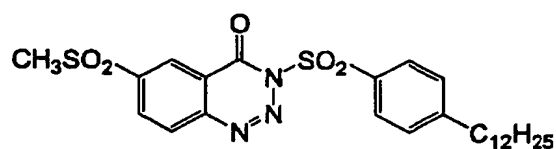
(D-16)



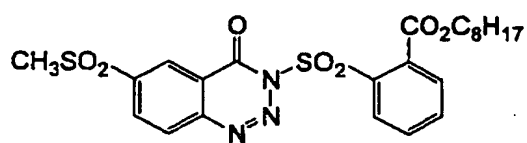
(D-17)



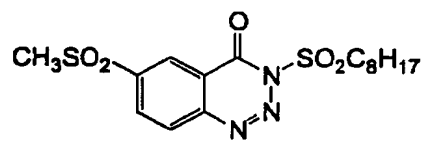
(D-18)



(D-19)



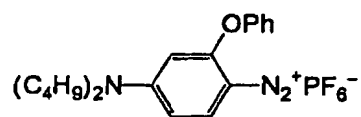
(D-20)



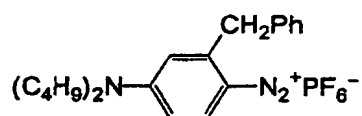
【0061】

【化 26】

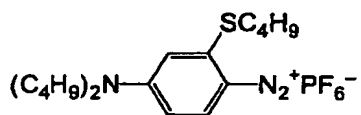
(D-21)



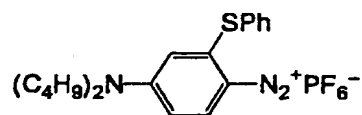
(D-22)



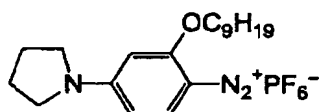
(D-23)



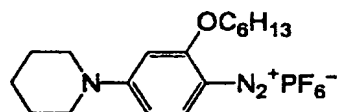
(D-24)



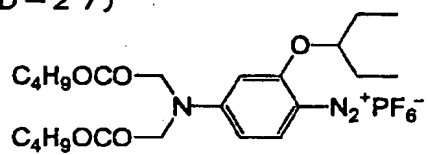
(D-25)



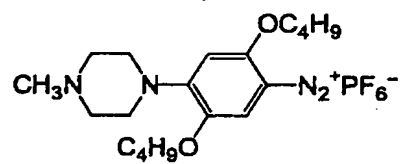
(D-26)



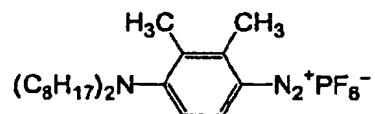
(D-27)



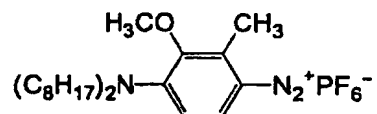
(D-28)



(D-29)



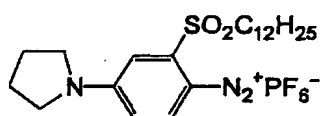
(D-30)



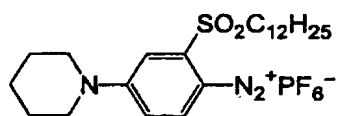
【0062】

【化 27】

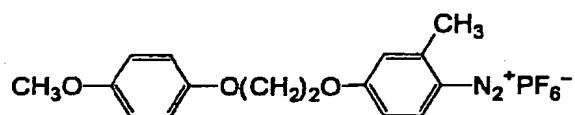
(D-31)



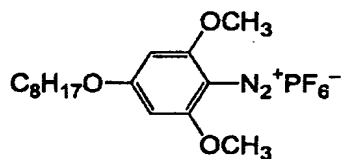
(D-32)



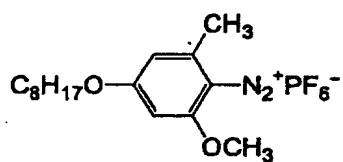
(D-33)



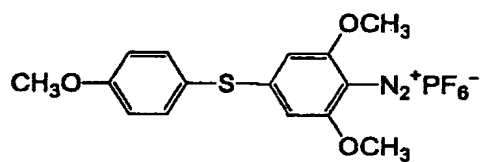
(D-34)



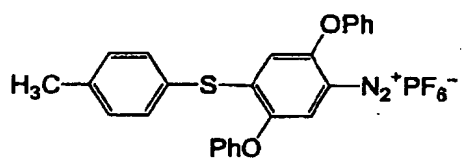
(D-35)



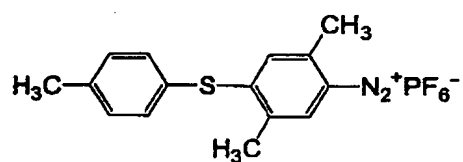
(D-36)



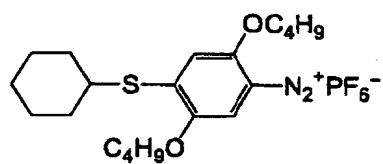
(D-37)



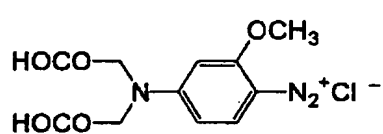
(D-38)



(D-39)



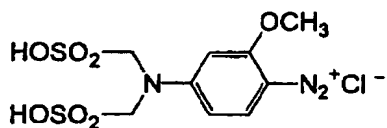
(D-40)



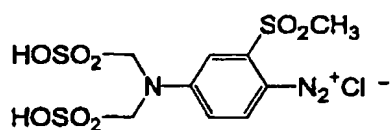
【0063】

【化 2 8】

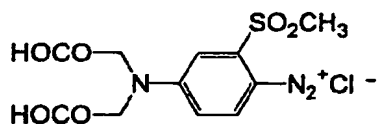
(D-41)



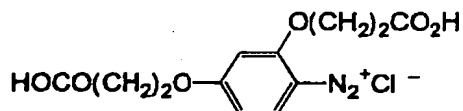
(D-42)



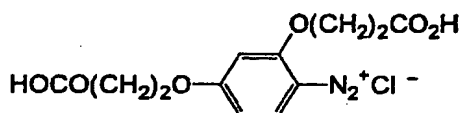
(D-43)



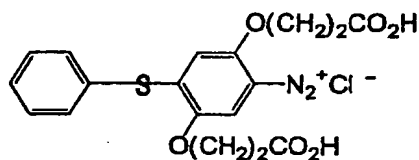
(D-44)



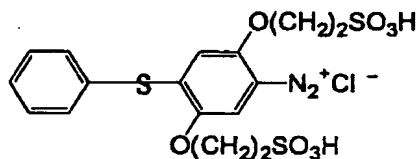
(D-45)



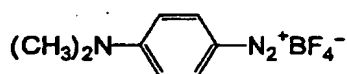
(D-46)



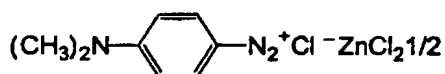
(D-47)



(D-48)



(D-49)



【0064】

本発明の反応方法においては、前記カプラーとジアゾ化合物の量比は用いる化合物により適宜選択し得るが、カプラーは、ジアゾニウム塩化合物1重量部に対し、1.0～10.0重量部の範囲で用いることが好ましく、1.0～2.0重量部の範囲で用いることがより好ましい。1.0重量部未満では、十分な発色性

を得ることができず、10.0重量部を超えて配合しても効果の向上は見られない。

【0065】

本発明のアゾカップリング反応方法においては、前記離脱基を有するカプラーを用いてカップリング反応においては十分な反応速度を得ており、特に前記一般式(1)～(3)で表されるカプラーと一般式(6)又は(7)で表されるジアゾ化合物を用いたときにその効果が著しいが、さらに、系中に還元剤を添加することにより反応速度の一層の向上を達成することができる。

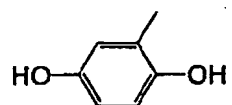
【0066】

本発明に使用する還元剤としては、アミノフェノール系、フェノール系、カテコール系、ハイドロキノン系、アミン系、ヒドロキシアミン系、アルコール系、チオール系、スルフィド系、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属水素化物、ヒドラジン系、フェニドン系、アニリン系、フェニルエーテル系、L-アスコルビン酸類等が挙げられる。それらの中でも、ハイドロキノン系、カテコール系、アミノフェノール系が好ましい。これらの制限されない具体例(R-1)～(R-55)を以下に示す。

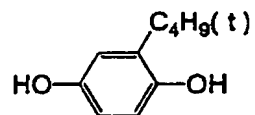
【0067】

【化 29】

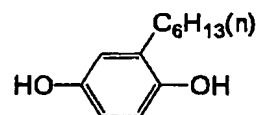
(R-1)



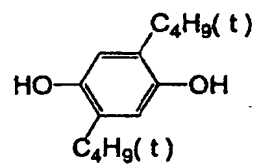
(R-2)



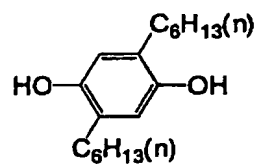
(R-3)



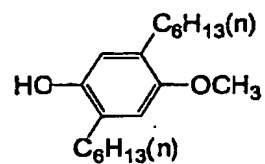
(R-4)



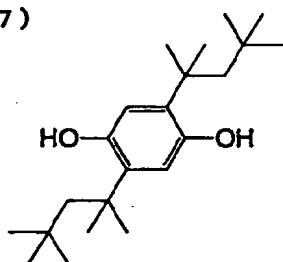
(R-5)



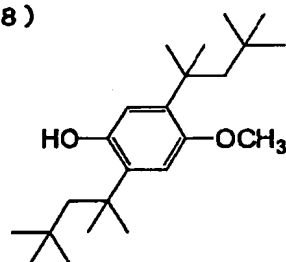
(R-6)



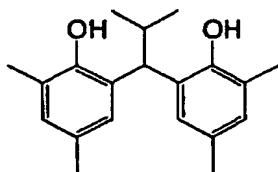
(R-7)



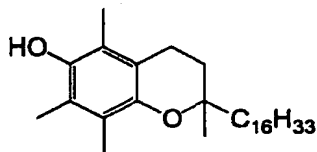
(R-8)



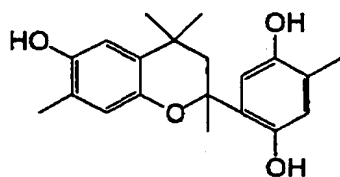
(R-9)



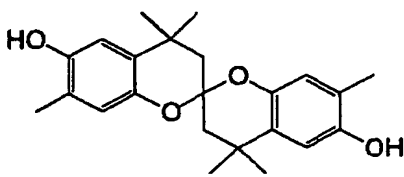
(R-10)



(R-11)



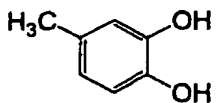
(R-12)



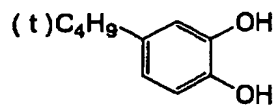
【0068】

【化 30】

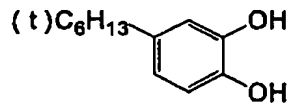
(R-13)



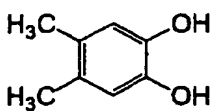
(R-14)



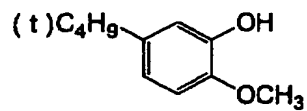
(R-15)



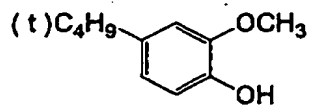
(R-16)



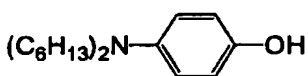
(R-17)



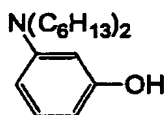
(R-18)



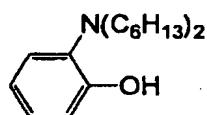
(R-19)



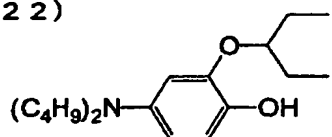
(R-20)



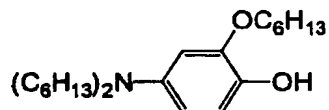
(R-21)



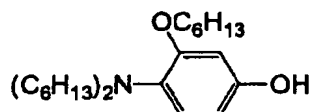
(R-22)



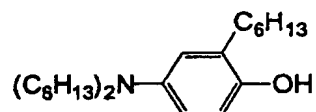
(R-23)



(R-24)



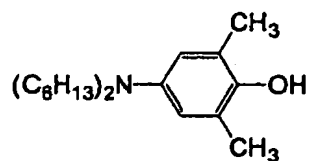
(R-25)



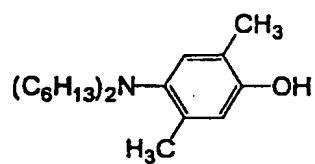
【0069】

【化 3 1】

(R-26)



(R-27)



(R-28)



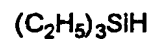
(R-29)



(R-30)



(R-31)



(R-32)



(R-33)



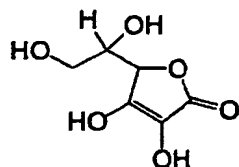
(R-34)



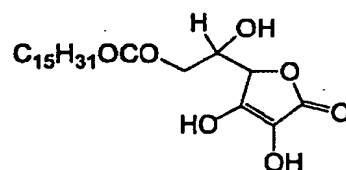
(R-35)



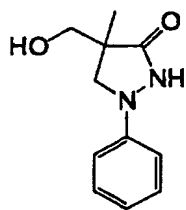
(R-36)



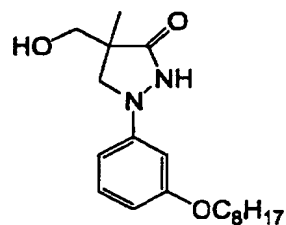
(R-37)



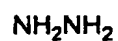
(R-38)



(R-39)



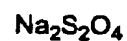
(R-40)



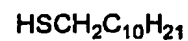
(R-41)



(R-42)



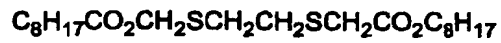
(R-43)



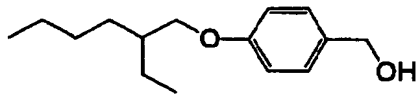
【0070】

【化 3 2】

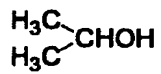
(R-44)



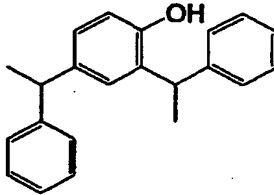
(R-45)



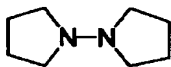
(R-46)



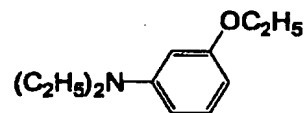
(R-47)



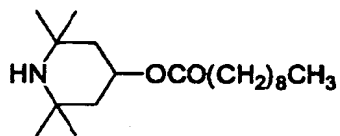
(R-48)



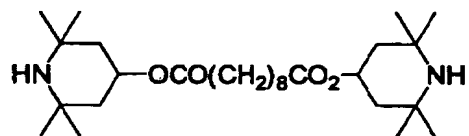
(R-49)



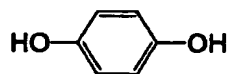
(R-50)



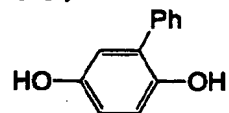
(R-51)



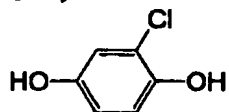
(R-52)



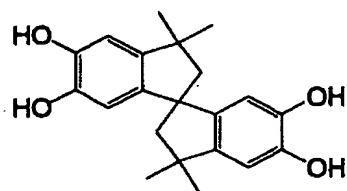
(R-53)



(R-54)



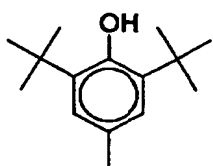
(R-55)



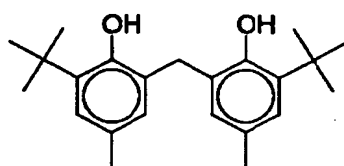
【0071】

【化 33】

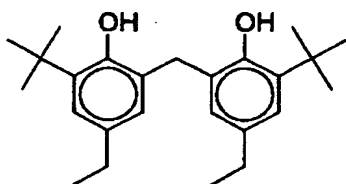
(R-56)



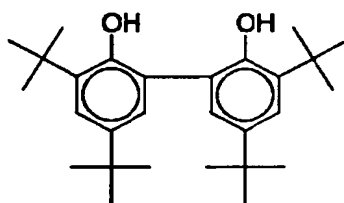
(R-57)



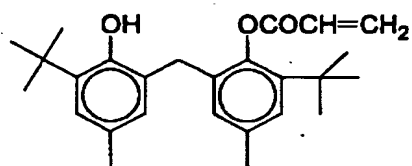
(R-58)



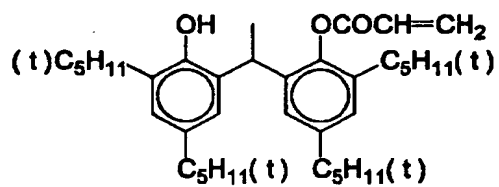
(R-59)



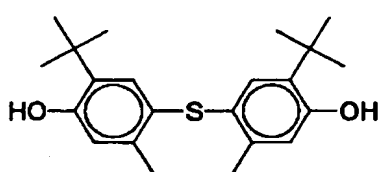
(R-60)



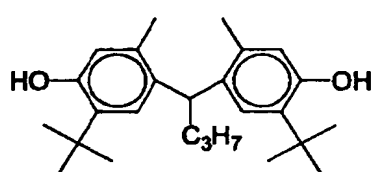
(R-61)



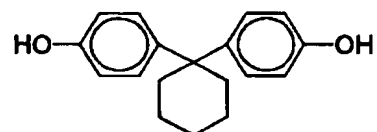
(R-62)



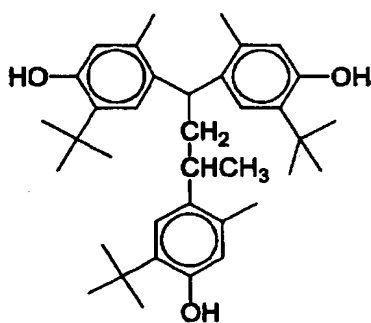
(R-63)



(R-64)



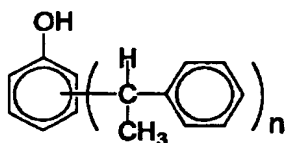
(R-65)



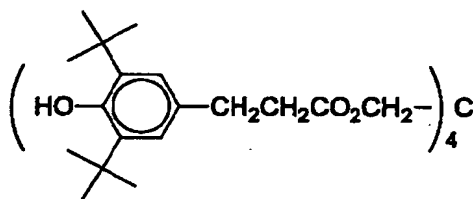
【0072】

【化 3 4】

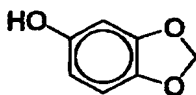
(R-66)



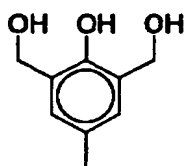
(R-67)



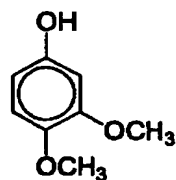
(R-68)



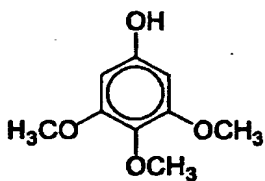
(R-69)



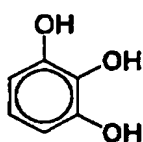
(R-70)



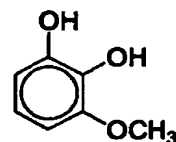
(R-71)



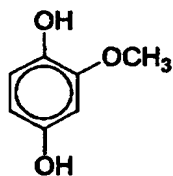
(R-72)



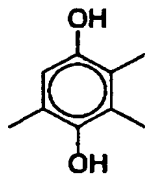
(R-73)



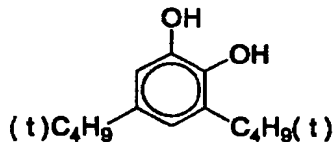
(R-74)



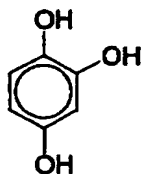
(R-75)



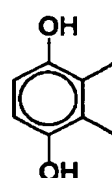
(R-76)



(R-77)



(R-78)



【0073】

還元剤の使用量は、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物に対して、1～10モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0074】

本発明においては、カップリング反応を促進する目的で有機塩基を用いること

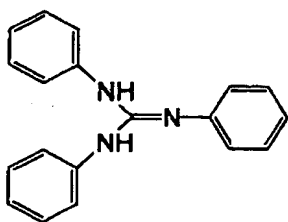
ができる。使用する有機塩基としては、グアニジン類、第3級アミン類、ピリジン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、モルホリン類等が挙げられる。それらの中でも、グアニジン類、第3級アミン類が好ましい。また、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特開平9-71048号、特開平9-77729号、特開平9-77737号等に記載の有機塩基も用いることができる。

本発明の反応方法に好適に用い得る有機塩基の具体例（B-1）～（B-38）を以下に示すが、本発明はこれに制限されない。

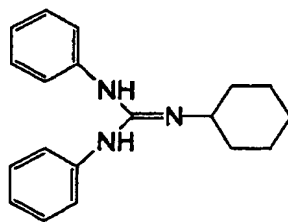
【0075】

【化 35】

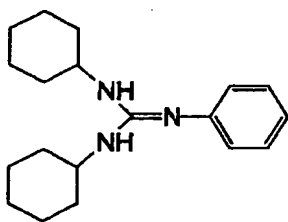
(B-1)



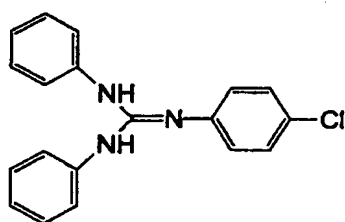
(B-2)



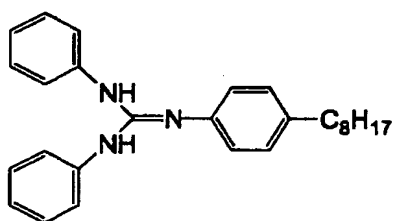
(B-3)



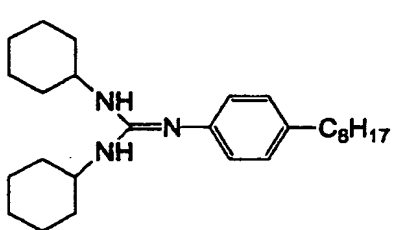
(B-4)



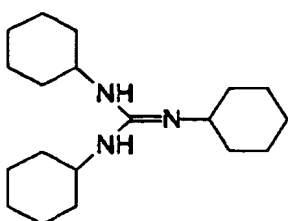
(B-5)



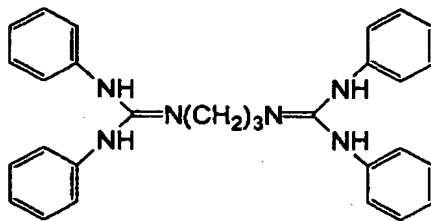
(B-6)



(B-7)

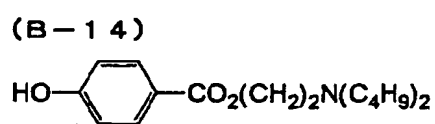
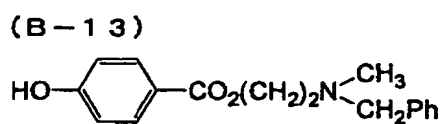
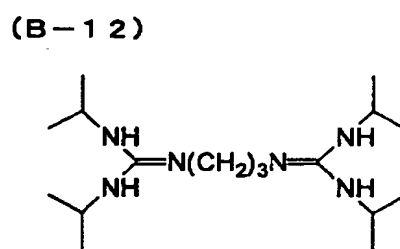
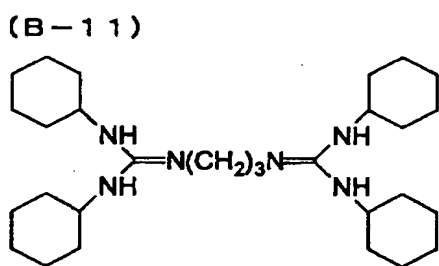
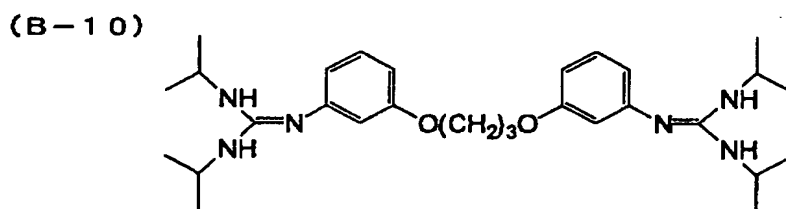
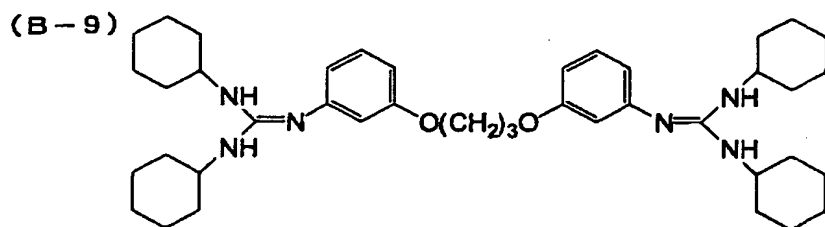


(B-8)

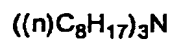


【0076】

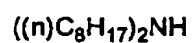
【化 36】



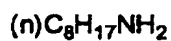
(B-15)



(B-16)



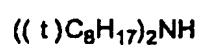
(B-17)



(B-18)



(B-19)



(B-20)



【0077】

【化 37】

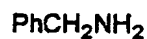
(B-21)



(B-22)



(B-23)



(B-24)



(B-25)



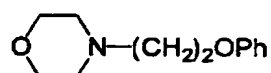
(B-26)



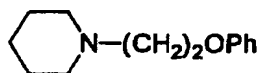
(B-27)



(B-28)



(B-29)



(B-30)



(B-31)



(B-32)



(B-33)



(B-34)



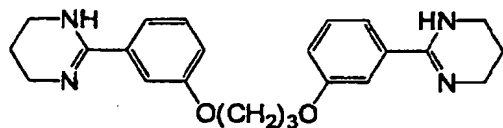
(B-35)



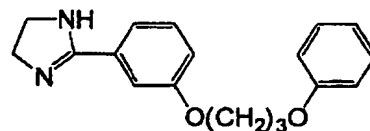
(B-36)



(B-37)



(B-38)



【0078】

有機塩基の使用量は、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物 1 モルに対して、1～30モルの範囲で使用する事が好ましい。

本反応に使用する溶剤としては、n-ヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、アセトニトリル、トルエン、クロロホルム、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアセトアミド、ジメチルスルホキサ

イド等が挙げられるが、これらのなかでも酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、トルエンが好ましい。溶剤の使用量は、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物 1 モルに対して、5 ～ 1 0 0 モルの範囲で使うことが好ましい。

反応温度は特に限定されるものではないが、2 0 ℃ から 1 2 0 ℃ の範囲で行うことが好ましい。

【 0 0 7 9 】

以下に本発明のアゾ色素形成反応を使用した、アゾ色素の合成例を示す。

(合成例)

<アゾ色素 1 の合成例 1>

本発明のカプラー（前記例示化合物（C-1））7.48 g（10 mmol）及び塩基（TPG：トリフェニルグアニジン、同（B-1））3.16 g（11 mmol）を室温下メタノール 1 0 0 ml に溶解させた。ジアゾ化合物（同（D-2））4.63 g（10 mmol）を添加して、室温下 0.5 h 攪拌した。析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄後、室温で乾燥することによりアゾ色素 1 7.2 g（7 mmol）を得た。

【 0 0 8 0 】

<アゾ色素 1 の合成例 2>

本発明のカプラー（前記例示化合物（C-1））7.48 g（10 mmol）、塩基（TPG：トリフェニルグアニジン、同（B-1））3.16 g（11 mmol）および還元剤（前記例示化合物（R-1））1.38 g（10 mmol）、を室温下メタノール 1 0 0 ml に溶解させた。ジアゾ化合物（同（D-2））4.63 g（10 mmol）を添加して、室温下 0.5 h 攪拌した。析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄後、室温で乾燥することによりアゾ色素 1 9.3 g（9 mmol）を得た。

【 0 0 8 1 】

<アゾ色素 1 の合成例 3>

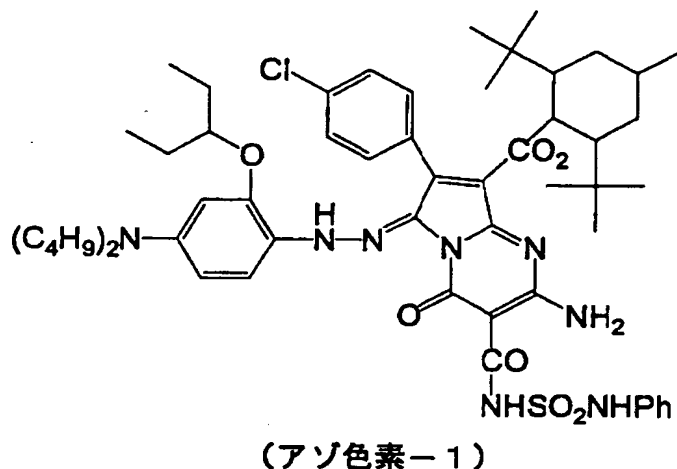
カプラー（前記例示化合物（C-1）で離脱基クロルが水素原子のもの）7.1 g（10 mmol）、塩基（TPG：トリフェニルグアニジン、同（B-1））3

． 16 g (11 mmol) を室温下メタノール 100 ml に溶解させた。ジアゾ化合物 (同 (D-2)) 4.63 g (10 mmol) を添加して、室温下 5.0 h 攪拌した。析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄後、室温で乾燥することによりアゾ色素 1 5.2 g (5 mmol) を得た。

合成例 1、2、3 で得た色素はいずれも同一のアゾ色素 1 であることを確認した。

【0082】

【化 38】

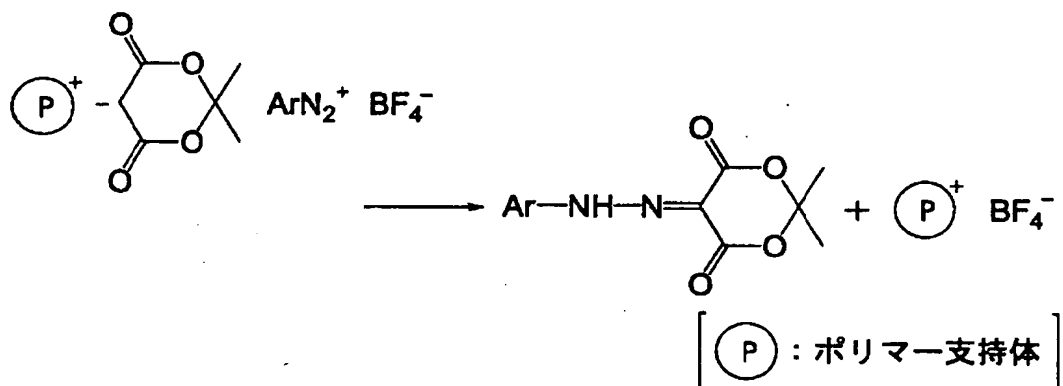


【0083】

また、本発明のアゾ色素形成反応は、以下の報告例 (Indian Journal of Chemistry, vol. 38B, 721-723, 1999) のような固相反応系への応用も可能である。

【0084】

【化 39】



【 0 0 8 5 】

次に、本発明の記録材料について説明する。

本発明の記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラーとを含有する感光感熱性の記録層を少なくとも一層有し、必要に応じてその他の層を有する記録材料である。

まず、記録層について説明する。

記録層は、ジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して発色させるカプラーとを含有し、必要に応じてその他の成分を有するが、本発明に係る記録層においては、カプラーとして、そのカップリング部位に離脱基を有し、このような離脱基を有することで、ジアゾ化合物とのカップリング反応速度が、離脱基を有していないカプラーを使用した場合より向上するカプラーを用いることを要する。

【 0 0 8 6 】

さらに好ましくは、この記録材料に用いられるカプラーは、前記離脱基を有することで、ジアゾ化合物とのカップリング反応速度が離脱基を有していないカプラーを使用した場合より向上するカプラーであって、そのカップリング反応速度定数 k が $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以上であるという条件を満たすカプラーを用いることである。

【 0 0 8 7 】

本発明の記録材料に含まれる「離脱基を有するカプラー」としては、ジアゾ化合物との関連において請求項に規定する反応速度の規定を満たすものであれば、公知のいずれのカプラーも使用できる、特に、前記一般式 (1) ~ (5) で表されるカプラーが、離脱基導入による速度向上効果が高いため好ましい。

【 0 0 8 8 】

本発明に好ましく用いられるカプラーの離脱基 L の例、及び、好ましい具体的化合物の例 (C-1) ~ (C-116) は前記アゾ色素形成反応の説明において例示したとおりである。

【 0 0 8 9 】

本発明におけるカプラーは、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気で前記例示した如きジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものである。本発明にお

ける離脱基を有するカプラーは、色相調整等種々目的に応じて、公知の（離脱基を有しない）カプラー化合物と併用することが可能である。併用するカプラー化合物としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体等があり、具体例として下記のもの挙げられ、本発明の目的に合致する範囲で使用する事ができる。

【0090】

本発明において併用できるカプラー化合物として特に好ましいものとしては、前記例示化合物（C-1）～（C-116）のカップリング部位の離脱基が水素原子である化合物（即ち、離脱基を有さない化合物）に加え、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ジアニリド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサンジオン、1,3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1,3-シクロヘキサンジオン、5-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサンジオン、

【0091】

N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸

、N、N' -ビス（オクタデシルオキシカルボニルメチル）バルビツール酸、1 -フェニル - 3 -メチル - 5 -ピラゾロン、1 -（2, 4, 6 -トリクロロフェニル） - 3 -アニリノ - 5 -ピラゾロン、1 -（2, 4, 6 -トリクロロフェニル） - 3 -ベンズアミド - 5 -ピラゾロン、6 -ヒドロキシ - 4 -メチル - 3 -シアノ - 1 -（2 -エチルヘキシル） - 2 -ピリドン、2, 4 -ビス -（ベンゾイルアセトアミド）トルエン、1, 3 -ビス -（ピバロイルアセトアミドメチル）ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2 -クロロ - 5 -（N - n -ブチルスルファモイル） - 1 -ピバロイルアセトアミドベンゼン、1 -（2 -エチルヘキシルオキシプロピル） - 3 -シアノ - 4 -メチル - 6 -ヒドロキシ - 1, 2 -ジヒドロピリジン - 2 -オン、1 -（ドデシルオキシプロピル） - 3 -アセチル - 4 -メチル - 6 -ヒドロキシ - 1, 2 -ジヒドロピリジン - 2 -オン、1 -（4 - n -オクチルオキシフェニル） - 3 -tert - ブチル - 5 -アミノピラゾール等が挙げられる。

【0092】

これらカプラー化合物の詳細については、特開平4 - 2 0 1 4 8 3号、特開平7 - 2 2 3 3 6 7号、特開平7 - 2 2 3 3 6 8号、特開平7 - 3 2 3 6 6 0号、特願平5 - 2 7 8 6 0 8号、特願平5 - 2 9 7 0 2 4号、特願平6 - 1 8 6 6 9号、特願平6 - 1 8 6 7 0号、特願平7 - 3 1 6 2 8 0号、特願平8 - 0 2 7 0 9 5号、特願平8 - 0 2 7 0 9 6号、特願平8 - 0 3 0 7 9 9号、特願平8 - 1 2 6 1 0号、特願平8 - 1 3 2 3 9 4号、特願平8 - 3 5 8 7 5 5号、特願平8 - 3 5 8 7 5 6号、特願平9 - 0 6 9 9 9 0号等の明細書あるいは公報に記載されている。

【0093】

本発明において、全カプラー化合物の添加量は、記録層中のジアソニウム塩化合物の0. 2 ~ 8 倍モルが好ましく、効果の点から、0. 5 ~ 4 倍モルがより好ましい。

前記添加量が、ジアソニウム塩化合物の0. 2 倍モル未満であると、十分な発色性が得られないことがあり、8 倍モルを超えると、塗布適性が劣化することが

ある。

【 0 0 9 4 】

本発明におけるカプラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化物として用いることもできる。固体分散方法及び乳化方法に関しては特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭 5 9 - 1 9 0 8 8 6 号公報、特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号公報、特開平 7 - 1 7 1 4 5 号公報に記載されている。

具体的な乳化分散方法は、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤にカプラーを溶解せしめた後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることが好ましい。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【 0 0 9 5 】

この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。

これらの中でも乳化分散物の乳化安定性の観点からエステル類を使用することが好ましく、具体的には、例えば、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリル、リン酸トリシクロヘキシル、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジフェニルフタレート等が挙げられる。

なかでも、リン酸トリクレジルを単独又は混合して使用した場合には顕色剤の乳化分散安定性が特に良好であり好ましい。

上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【 0 0 9 6 】

上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解除剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることもできる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【 0 0 9 7 】

これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げることができる。

また、水相に含有せしめる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【 0 0 9 8 】

本発明の記録材料に使用する乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段等を使用して混合分散せしめることにより、容易に得ることができる。

【 0 0 9 9 】

また、油相の水相に対する比（油相重量／水相重量）は、0.02～0.6が好ましく、特に0.1～0.4であることが好ましい。0.02以下では水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の粘度が高くなり、取り扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【 0 1 0 0 】

カプラーを固体分散する場合には、カプラーの結晶を水溶性高分子水溶液中に投入し、ボールミル、サンドミル等の分散手段を用いて微粒子化すればよく、この場合も、適宜、界面活性剤等の分散助剤を用いることができる。

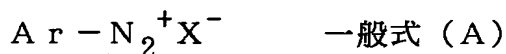
【 0 1 0 1 】

前記カプラーと反応して発色するジアゾ化合物について説明する。

本発明の記録材料の記録層に含有され、前記カプラーと反応して発色するジアゾ化合物には特に制限はなく、下記一般式（A）で表わされるジアゾ化合物から任意に選択して用いることができる。このジアゾ化合物は、加熱によりカプラー

とカップリング反応をおこして発色し、また光により分解する化合物である。

【0102】



(式中、Ar は芳香族部分を示し、X⁻ は酸アニオンを示す。)

【0103】

なかでも、ジアゾ化合物としては、先にアゾ色素形成反応で述べた前記一般式 (6) (7) 又は (8) で表わされるジアゾ化合物であることが好ましい。

【0104】

記録層に使用しうるジアゾ化合物としては、具体的には、4-(p-トリルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジプロピルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジエチルアミノ)-3-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジメチルアミノ)-2-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ベンゾイルアミノ)-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノ-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、

【0105】

4-アニリノベンゼンジアゾニウム、4-[N-(4-メトキシベンゾイル)アミノ]-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-ピロリジノ-3-エチルベンゼンジアゾニウム、4-[N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)-N-ヘキシルアミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-(2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)-N-ヘキシルアミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、2-(1-エチルプロピルオキシ)-4-[ジ-(ジ-n-ブチルアミノカルボニルメチル)アミノ]ベンゼンジアゾニウム等が挙げられる。

このようなジアゾ化合物が好ましく用いられるのは、カプラーへの離脱基導入

による速度向上効果が高いためである。また、本発明の記録層に用いられる好ましいジアゾ化合物の例として、先にアゾ色素形成反応の項で挙げたジアゾ化合物の具体例（D-1）～（D-49）を挙げることができるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0106】

本発明で用いられるジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長 λ_{max} としては、効果の点から、450nm以下が好ましく、290～440nmがより好ましい。ジアゾニウム塩化合物が、上記波長領域よりも長波長側に λ_{max} を有すると、生保存性が低下することがあり、短波長側に λ_{max} を有すると、カプラー化合物との組合わせにおいて画像定着性、画像保存性が劣化することがある。

【0107】

本発明の記録材料において、前記一般式（6）～（8）で表されるジアゾニウム塩化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。更に、色相調整等の諸目的に応じて、前記一般式（6）～（8）で表されるジアゾニウム塩化合物と既存のジアゾニウム塩化合物とを併用してもよい。

本発明の記録材料におけるジアゾニウム塩化合物の含有量としては、記録層中に0.02～3g/m²が好ましく、0.1～2g/m²がより好ましい。

【0108】

本発明においては、前記ジアゾニウム塩化合物は、保存安定性の点でマイクロカプセルに内包して用いることが好ましい。

マイクロカプセル化する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法の中から適宜選択してマイクロカプセル化することができる。

中でも、発色成分をカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

前記界面重合法は、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性に優れた記録材料を得ることができる。

【 0 1 0 9 】

本発明におけるマイクロカプセルは、常温では、マイクロカプセル壁（以下、単に「カプセル壁」という。）の物質隔離作用によりカプセル内外の物質の接触が妨げられ、ある値以上に熱が加えられた場合のみ、カプセル内外の物質の接触が可能となるようなものである。この現象は、カプセル壁の材料、カプセル芯物質（カプセルに内包する物質）、添加剤等を適宜選択することにより、カプセルの物性の変化として自由にコントロールすることができる。

【 0 1 1 0 】

本発明において使用しうるカプセル壁の材料は、油滴内部及び／又は油滴外部に添加される。

前記カプセル壁の材料としては、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン－アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアがより好ましい。

前記高分子物質は、2種以上併用して用いることもできる。

また、前記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、水中に乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が起こし、マイクロカプセル壁を形成する。

【 0 1 1 2 】

前記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-8019

1 号、同 4 8 - 8 4 0 8 6 号に記載のものを使用することもできる。

【 0 1 1 3 】

本発明において、発色成分を含有するマイクロカプセルを形成する際、内包する発色成分は、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存在していてもよい。

発色成分を溶液状態でカプセルに内包させる場合、発色成分であるジアゾニウム塩化合物を有機溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。

【 0 1 1 4 】

前記有機溶媒としては、一般に、高沸点溶媒の中から適宜選択することができ、例えば、リン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアルリエタン、常温で固体の化合物、オリゴマーオイル、ポリマーオイル等が挙げられる。

具体的には、特開昭 5 9 - 1 7 8 4 5 1 ~ 同 5 9 - 1 7 8 4 5 5 号、同 5 9 - 1 7 8 4 5 7 号、同 6 0 - 2 4 2 0 9 4 号、同 6 3 - 8 5 6 3 3 号、特開平 6 - 1 9 4 8 2 5 号、同 7 - 1 3 3 1 0 号 ~ 同 7 - 1 3 3 1 1 号、同 9 - 1 0 6 0 3 9 号及び特願昭 6 2 - 7 5 4 0 9 号に記載の有機溶剤が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

前記有機溶媒の使用量としては、ジアゾ化合物 1 0 0 重量部に対し、1 ~ 8 0 0 重量部が好ましく、1 ~ 6 0 0 重量部がより好ましい。

また、カプセル化の際には、前記有機溶媒を使用せずに、いわゆるオイルレスカプセルとすることもできる。

【 0 1 1 6 】

また、カプセルに内包しようとするジアゾ化合物の前記有機溶媒に対する溶解性が低い場合には、更に補助溶剤として、溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。

一方、上述の有機溶媒を使用せずに前記低沸点溶媒を使用することもできる。

前記低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロ

ピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

【0117】

前記油相を乳化分散する水相には、水溶性高分子を溶解した水溶液を使用する。

前記水相中に油相を投入した後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にしうる保護コロイドとしての作用を有するとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒としても作用する。

ここで、乳化分散をより均一に行い、更に安定な分散液とする目的で、油相又は水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加することもできる。

前記保護コロイドとして含有させる水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。

前記水溶性高分子は、0.01～10重量%の水溶液として用いられる。

【0118】

アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 等の連結基を有するものが挙げられる。

具体的には、アラビヤゴム、アルギン酸、ペクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品；無水マレイン酸系（加水分解物を含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系）重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等の合成品が挙げられる。

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。

上記の各水溶性高分子のうち、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。

【0119】

前記界面活性剤としては、公知の乳化用界面活性剤の中から適宜選択すること

ができ、例えば、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤であって、前記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものの中から適宜選択して使用することができる。

具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

前記界面活性剤の添加量としては、油相重量に対し、0.1～5重量%が好ましく、0.5～2重量%がより好ましい。

【0120】

発色成分をはじめとする全ての含有成分は、例えば、水溶性高分子、増感剤及びその他の発色助剤等とともに、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め、水に難溶性又は不溶性の高沸点溶媒に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることができる。

更に、発色成分をはじめとする全ての含有成分は、それぞれ別々に乳化分散することも、予め混合してから高沸点溶媒及び／又は低沸点溶媒に溶解し、乳化分散することも可能である。

乳化分散して形成する乳化分散粒子径としては、1 μ m以下が好ましい。

【0121】

乳化分散は、前記成分を含有した油相と界面活性剤及び／又は保護コロイドとを含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の微粒子乳化に用いる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。

【0122】

乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させる目的で、乳化物を30～70℃に加温する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を低下させたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

一方、反応中に、別途凝集防止用の分散物を添加することもできる。

前記カプセル壁形成反応の終点は、重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよその終点とみなすことができる。

通常、数時間反応を行うことにより、発色成分を内包するマイクロカプセルを得ることができる。

【0123】

本発明において、マイクロカプセルの平均粒子径としては、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、高解像度を得る観点から $5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

また、形成したマイクロカプセル径が小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となることから、前記平均粒子径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0124】

本発明においては、記録層内におけるカップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を併用することが好ましい。

【0125】

本発明の記録材料においては、カップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることが好ましい。

これらの有機塩基の具体例としては、N, N' -ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N' -ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N' -ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N' -ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N' -ビス[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼン等のピペラジン類、N-[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピ

ルモルホリン、1, 4-ビス〔(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ〕ベンゼン、1, 3-ビス〔(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ〕ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N, N-ジ-n-ブチルアミノエチルエステル、4-(3-N, N-ジブチルアミノプロポキシ)ベンゼンスルホンアミド、4-(2-N, N-ジブチルアミノエトキシカルボニル)フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。

【0126】

これらの詳細については、特開昭57-123086号公報、特開昭60-49991号公報、特開昭60-94381号公報、特開平9-71048号公報、特開平9-77729号公報、特開平9-77737号公報等に記載されている。

また、先にアゾ色素形成反応の説明において例示した前記有機塩基の具体例(B-1)～(B-38)の化合物もまた記録層の成分として好適に使用することができる。

【0127】

これらの有機塩基は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。本発明に用いられる有機塩基の使用量については、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物1モルに対して1～30モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0128】

本発明の記録材料においては、カップリング反応を促進する目的で、記録層中に、アミノフェノール系、フェノール系、カテコール系、ヒドロキノン系、アミン系、ヒドロキシアミン系、アルコール系、チオール系、スルフィド系、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属水素化物、ヒドラジン系、フェニドン系、アニリン系、フェニルエーテル系、L-アスコルビン酸類等の還元剤を添加することが好ましく、なかでも、ヒドロキノン系、カテコール系、アミノフェノール

系還元剤が好ましい。これらの制限されない具体的化合物としては、前記例示化合物（R-1）～（R-55）等が挙げられる。

【0129】

これらの還元剤は、記録層に微粒子状態で固体分散させてもよく、単独でオイルに溶解して乳化物として使用してもよく、更にはカプラー乳化物の油相に添加して使用してもよい。また、ジアゾ化合物又はカプラーをマイクロカプセル化した場合には、マイクロカプセルの内に添加することも、内と外の両方に添加することも可能である。

【0130】

また、前記還元剤の含有量は、ジアゾ化合物に対して1～10倍モルであることが好ましく、1～4倍モルであることがより好ましい。ジアゾ化合物の含有量の1倍モルより少ない添加量では、発色性の向上効果や、画像保存性の向上効果が十分に得られないことがあり、一方、10倍モルより多く添加すると、却って発色性の向上効果が小さくなったり、また、生保存性が悪化したりすることがある。

【0131】

更に、本発明においては、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。

前記発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、カプラー化合物又は塩基の融点を低下させるか、あるいは、カプセル壁の熱透過性を向上しうる結果、発色性並びに発色濃度の向上が図れるものと考えられる。

【0132】

これらの有機塩基、還元剤、発色助剤等のカプラー、ジアゾ化合物以外の成分は、カプラーと同様に、適当な乳化助剤とともに乳化分散物として用いても、サンドミル等により固体分散物として用いてもよい。この際、カプラーと同時に乳化分散、固体分散を行って用いてもよく、カプラーとは別に乳化分散、固体分散

を行って用いることもできる。

【 0 1 3 3 】

本発明の記録材料においては、発色素材等の各種素材を支持体上、或いは、既に塗布された記録層や中間層上に固着させるためのバインダーを記録層に用いることが好ましい。

記録層に用いるバインダーとしては、特に限定されるものではなく、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、カゼイン、スチレンーブタジエンラテックス、アクリロニトリルーブタジエンラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシエチルセルロース、スチレンーアクリル酸共重合体等の公知のバインダー或いは各種エマルジョン等の中から適宜選択することができる。

詳細については、特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号公報等に記載されている。

バインダーの使用量は、固形分に換算して $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。

【 0 1 3 4 】

本発明の記録材料においては、以上の素材の他に、酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を併用することができる。

この他にも、必要に応じて、各種の有機又は無機顔料、各種安定化剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【 0 1 3 5 】

本発明の感熱記録材料は、ジアソニウム塩化合物、カプラー化合物、塩基及びその他の添加物を含有した塗布液を調製し、所望の支持体上に塗布することにより作製することができる。

塗布液の塗布方法としては、公知の塗布方法の中から適宜選択することができる、例えば、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等が挙げられる。

塗布量としては、塗布、乾燥後の固形分重量で、 $2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の記録層となる量を塗布する。

本発明の記録材料においては、記録層の構成には特に制限はなく、ジアゾ化合物、カプラー、塩基などの添加物は同一の記録層に含まれていてもよく、別の層に含まれている積層型の構成をとることもできる。

【 0 1 3 6 】

本発明の記録材料に用い得る支持体としては、目的とする強度、耐久性、平滑性などの物性を満たしていれば特に制限はなく、公知の支持体の中から適宜選択することができ、例えば、中性紙、酸性紙、再生紙、ポリオレフィン樹脂ラミネート紙、合成紙、ポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これら単体で、或いは、貼り合わせて用いることができる。

前記支持体の厚みとしては、20～200 μ mが好ましい。また、支持体上には、下塗り層又はバック層を設けることも可能である。

また、支持体と記録層との間に中間層を設けることも可能である。これについては特開昭61-54980号公報等に記載されている。

【 0 1 3 7 】

本発明の記録材料においては、支持体上に記録層のほか、必要に応じて他の層を設けることができる。

例えば、記録層上には保護層を設けることができ、1層のみならず、複数層を積層して設けることもできる。

前記保護層は、水溶性高分子化合物、顔料等から構成される。

また、保護層中には、耐光性と光定着性との両立を図る観点から、紫外線透過率調整機能を有する化合物を含有させることが好ましい。この紫外線透過率調整機能を有する化合物を含有する感熱記録材料については、特開平7-276808号公報に詳細に記載されている。

【 0 1 3 8 】

本発明の記録材料は、多色の記録材料として構成することもできる。

この多色の記録材料については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4

－ 2 4 7 4 4 7 号公報、同 4－2 4 7 4 4 8 号公報、同 4－3 4 0 5 4 0 号公報、同 4－3 4 0 5 4 1 号公報、同 5－3 4 8 6 0 号公報等に記載されている。

具体的には、支持体上に、異なる色相に発色する単色の記録層を複数積層することにより得ることができる。以下に、本発明の記録材料を多色の感熱記録材料として用いる場合を具体的にのべる。本発明の記録材料は、ジアゾ化合物とカップラーとを含有する記録層を有するものには、どのような層にも適用することができる。

【 0 1 3 9 】

多色の感熱記録材料の記録層の層構成としては、特に限定されるものではなく、一例として、感光波長が異なる 2 種のジアゾニウム塩化合物を、それぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色させるカップラー化合物と組合わせて、それぞれ別層に含有させた 2 層の感熱記録層（B 層、C 層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層（A 層）とを積層した多色感熱記録材料等が挙げられる。

【 0 1 4 0 】

具体的には、支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含む第 1 の感熱記録層（A 層）、最大吸収波長 $360\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカップラーを含有する第 2 の感熱記録層（B 層）、最大吸収波長 $400\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカップラーを含有する第 3 の感熱記録層（C 層）とをこの順に積層したものである。この場合に、各感熱記録層の発色色相を減色混合における 3 原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【 0 1 4 1 】

多色の感熱記録材料の記録方法としては、まず、第 3 の感熱記録層（C 層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカップラーとを発色させる。次に、波長 $400\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ の光を照射して、C 層中に含まれる未反応のジアゾニウム塩化合物を分解し光定着した後、第 2 の感熱記録層（B 層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカップラーとを発色させる。このと

き、C層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解されており（光定着されている）、発色能力が失われているため発色しない。更に、波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射し、B層に含まれるジアゾニウム塩化合物を分解し光定着した後、最後に、第1の感熱記録層（A層）が発色しうる十分な熱を加えて発色させる。このとき、C層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解されており、発色能力が失われているため発色しない。

【0142】

また、すべての感熱記録層（支持体から順に、A層、B層、C層）を、感光波長が異なる3種のジアゾニウム塩化合物を、それぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカップラーと組合わせて、それぞれ別層に含有させた3層の感熱記録層とし、これら3層を支持体上に積層して構成することもできる。

【0143】

各層の積層順としては、視感度の低いイエロー層を最下層にすることが、支持体面上の粗さに起因する画質への影響を減らすことができ、特に画質向上を図る場合に有用である。

また、全ての感熱記録層（A層、B層、C層）をジアゾ系の感熱記録層とした場合、A層及びB層は、発色させた後に光定着を行うことが必要であるが、最後に画像記録を行うC層に関しては、必ずしも光定着を行う必要はない。しかし、形成画像の保存安定性を向上する観点からは、光定着することが好ましい。

【0144】

光定着に用いる定着用光源としては、公知の光源の中から適宜選択でき、例えば、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が挙げられ、中でも、高効率に光定着する点で、光源の発光スペクトルが、感熱記録材料に用いたジアゾニウム塩化合物の吸収スペクトルとほぼ一致する光源を用いることが好ましい。

【0145】

また、本発明の記録材料は、まず、感熱記録材料の感熱記録層上に原稿を通して露光し、画像部以外となる、即ち、非画像部のジアゾニウム塩化合物を分解し

て潜像を形成した後、感熱記録材料全体を加熱して画像を形成するといった熱現像型感光材料として用いることも可能である。

【0146】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

(実施例1)

＜カップリング速度の測定＞

本発明のカプラー（前記例示化合物（C-1））、ジアゾ化合物（同（D-1））及び塩基（TPG：トリフェニルグアニジン、同（B-1））を用いてカップリング反応定数を以下のようにして算出した。結果を表1に示した。

収率は、生成した色素の吸光度（abs）に対し、別途合成した色素のモル吸光係数（ ϵ ）より算出した。

【0147】

ジアゾ化合物を 8×10^{-5} モル濃度含有する酢酸エチル溶液と、カプラー及び塩基を各々 8×10^{-3} モル濃度で含有する酢酸エチル溶液とをストップフロー測定装置（大塚電子社製、RA-401）を用いて当量混合し、生成する色素吸光度の時間変化を測定し、下記数式（1）からカップリング速度定数を算出した。

$$d[\text{色素}] / dt = k [\text{ジアゾ化合物}] \quad \text{数式 (1)}$$

【0148】

ただし、前記数式（1）において、 k はカップリング速度定数（ $/s$ ）を意味し、 t は時間（ s ）を意味し、 $[\text{色素}]$ は、色素の生成モル量（ mol ）を意味し、 $[\text{ジアゾ化合物}]$ は、初期のジアゾ化合物のモル量（ mol ）を意味する。

【0149】

(実施例2～14、比較例1～7)

実施例1で使用したカプラー、ジアゾ化合物、有機塩基を下記表1に示す組み合わせで使用してアゾカップリング反応を行い、実施例1と同様にしてカップリング速度定数を算出した。その結果を表1に示す。なお、表1中のカプラーにお

いて比較例に用いられる (C-1') ~ (C-34') のカプラーは前記例示化合物 (C-1) ~ (C-34) と同様のカプラー母核を有し、カップリング位が、水素原子であるカプラーを表わす。

【0150】

【表1】

	カプラー	ジアソニウム塩	塩基	還元剤	溶媒	$k(s^{-1})$	収率(%)
実施例1	C-1	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.34	85
実施例2	C-2	D-1	B-1	なし	酢酸ブチル	0.64	90
実施例3	C-5	D-1	B-1	R-1	酢酸エチル	0.14	75
実施例4	C-11	D-1	B-1	R-1	酢酸エチル	0.2	90
実施例5	C-12	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.33	85
実施例6	C-15	D-1	B-1	なし	メタノール	6.0	80
実施例7	C-18	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.16	75
実施例8	C-34	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	19.65	98
実施例9	C-1	D-2	B-1	なし	酢酸エチル	0.45	88
実施例10	C-1	D-3	B-1	なし	酢酸ブチル	0.40	68
実施例11	C-1	D-2	B-2	なし	酢酸ブチル	0.15	75
実施例12	C-1	D-2	B-7	なし	エタノール	0.65	88
実施例13	C-1	D-2	B-1	R-1	酢酸エチル	1.05	91
実施例14	C-1	D-2	B-1	R-10	酢酸エチル	1.25	95
比較例1	C-1'	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.012	60
比較例2	C-11'	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.006	55
比較例3	C-12'	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.010	58
比較例4	C-15'	D-1	B-1	なし	メタノール	0.20	62
比較例5	C-18'	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	0.008	50
比較例6	C-34'	D-1	B-1	なし	酢酸エチル	4.60	80
比較例7	C-1'	D-1	B-1	R-1	酢酸エチル	0.008	52

【0151】

表1の結果より、本発明に係る離脱基を有するカプラーを用いることにより、同じ母核を有するカプラーを用いた場合に比較して、還元剤の併用の有無や用い

た溶媒に係わらず、反応速度が向上し、収率もよくなっていることがわかる。

【0152】

(実施例15：記録材料)

以下、実施例を挙げて、本発明の記録材料について説明する。なお、実施例中の「部」は全て「重量部」を表し、「%」は全て「重量%」を表す。

【0153】

[ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液の調製]

酢酸エチル11部に、ジアソニウム塩化合物（前記例示のジアソ化合物（D-2）、最大吸収波長370nm）2.8部及びトリクレジルフォスフェート12部を添加して均一に混合した。次いで、この混合液にカプセル壁剤としてタケネートD-110N（武田薬品工業（株）製）10.2部を加えて均一に混合し、I液を得た。

次に、このI液にフタル化ゼラチンの6%水溶液9.2部及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部を加え、温度40℃の下で、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化物に水10部を加えて均一化した後、攪拌しながら40℃で3時間マイクロカプセル化反応を行わせて、ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセルの平均粒径は、0.4～0.6μmであった。次に、このマイクロカプセル液を固形分濃度が23%になるように濃度調整した。

【0154】

[カプラー化合物分散乳化液の調製]

酢酸エチル24.0部に、カプラー化合物（前記例示のカプラー（C-1））を2.9部と、還元剤（前記例示の還元剤（R-10））を上記カプラー化合物（C-1）の含有量に対して1倍モルと、塩基としてトリフェニルグアニジン3.3部と、トリクレジルフォスフェート2.2部と、4,4'-（p-フェニレンジイソプロアリデン）ジフェノール2.0部と、バイオニンA41C（竹本油脂（株）製）1.0部とを溶解したII液を得た。

【0155】

次に、40℃の石灰処理ゼラチンの8%水溶液5.7部中にII液を添加し、ホモ

ジナイザーを用いて40℃の下、10分間乳化分散した。

得られた乳化物を40℃で更に2時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、カブラー化合物分散乳化液の固形分濃度が20%になるように加水をし、シアン発色のカブラー化合物分散乳化液を得た。

【0156】

[感熱記録層用塗布液の調製]

上記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液3.6部、水2.2部及びカブラー化合物分散乳化液10.0部を均一に混合し、感熱記録層用塗布液を得た。

【0157】

[保護層用塗布液の調製]

イタコン酸変性ポリビニルアルコール（商品名：KL-318，（株）クラレ製）6%水溶液100部とエポキシ変性ポリアミド（商品名：FL-71，東邦化学（株）製）30%分散液10部とを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%の分散液（商品名：ハイドリンZ，中京油脂（株）製）15部を均一に混合し、保護層用塗布液を得た。

【0158】

[感熱記録材料の作製]

上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、ワイヤーバーにより固形分塗布量が 6.7 g/m^2 となるように上記感熱記録層用塗布液を塗布、乾燥（50℃）した後、更にワイヤーバーにより固形分塗布量が 1.2 g/m^2 となるように上記保護層用塗布液を塗布、乾燥（50℃）して本発明の感熱記録材料（1）を作製し、実施例15とした。

【0159】

<発色試験>

上記より得られた感熱記録材料（1）を用いて、KST型サーマルヘッド（京セラ（株）製）により単位面積当りの記録エネルギーが 50 mJ/mm^2 となるように、サーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決め熱印画した後、印画後6秒後に発光中心波長が365nm、出力40Wの紫外線ランプを用いて2

0 秒間全面光照射した。

感熱記録材料（１）の画像部及び熱エネルギーのかかっていない地肌部（非画像部）の濃度をマクベス濃度計（マクベス社製）にて測定した。測定した結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 0 】

（実施例 1 6）

実施例 1 5 において、カプラー（C-1）2. 9 部の代わりに、カプラー化合物（前記例示化合物（C-1 7））1. 9 部を用いた以外は、実施例 1 5 と同様に感熱記録材料を作製した。得られた感熱記録材料に対して、実施例 1 5 と同様の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 1 】

（実施例 1 7）

実施例 1 5 において、カプラー（C-1）2. 9 部の代わりに、カプラー化合物（前記例示化合物（C-3 4））2. 6 部を用いた以外は、実施例 1 5 と同様に感熱記録材料を作製した。得られた感熱記録材料に対して、実施例 1 5 と同様の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 2 】

（実施例 1 8）

実施例 1 5 において、カプラー（C-1）2. 9 部の代わりに、カプラー化合物（前記例示化合物（C-2））2. 6 部を用いた以外は、実施例 1 5 と同様に感熱記録材料を作製した。得られた感熱記録材料に対して、実施例 1 5 と同様の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 3 】

（実施例 1 9 ～ 2 2）

実施例 1 5 ～ 1 8 において、ジアゾ化合物（D-2）の代わりに、ジアゾ化合物（前記例示化合物（D-1 7））を用いた以外は、実施例 1 5 ～ 1 8 と同様に感熱記録材料を作製した。得られた感熱記録材料に対して、実施例 1 5 と同様の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 4 】

(実施例 2 3)

実施例 1 5 において、カプラー (C-1) 2. 9 部の代わりに、カプラー化合物 (前記例示化合物 (C-1 5)) 2. 6 部を用いた以外は、実施例 1 5 と同様に感熱記録材料を作製した。得られた感熱記録材料に対して、実施例 1 5 と同様の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0 1 6 5】

(比較例 8 ~ 1 6)

実施例 1 5 ~ 2 3 において用いたカプラー (C-1)、(C-1 7)、(C-3 4) 及び (C-2) に換えて、同様のカプラー母核を有し、カップリング部位が水素原子であるカプラー (C'-1)、(C'-1 7)、(C'-3 4)、(C'-2) 及び (C'-1 5) を用いた以外は、実施例 1 5 ~ 2 3 と同様に感熱記録材料を作製した。得られた感熱記録材料に対して、実施例 1 5 と同様の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0 1 6 6】

【表 2】

	カプラー	ジアゾ化合物	発色色相	発色濃度	地肌濃度
実施例15	C-1	D-2	シアン	1.60	0.07
実施例16	C-17	D-2	シアン	1.50	0.07
実施例17	C-34	D-2	マゼンタ	1.75	0.06
実施例18	C-2	D-2	シアン	1.62	0.07
実施例19	C-1	D-1	シアン	1.70	0.06
実施例20	C-17	D-1	シアン	1.58	0.07
実施例21	C-34	D-1	マゼンタ	1.78	0.06
実施例22	C-2	D-1	シアン	1.65	0.07
実施例23	C-15	D-2	シアン	1.70	0.15
比較例8	C-1'	D-2	シアン	0.80	0.06
比較例9	C-17'	D-2	シアン	0.70	0.06
比較例10	C-34'	D-2	マゼンタ	0.62	0.07
比較例11	C-2'	D-2	シアン	0.75	0.07
比較例12	C-1'	D-1	シアン	0.78	0.06
比較例13	C-17'	D-1	シアン	0.45	0.07
比較例14	C-34'	D-1	マゼンタ	0.58	0.06
比較例15	C-2'	D-1	シアン	0.62	0.07
比較例16	C-15'	D-2	シアン	1.55	0.13

【0167】

表2に明らかなように、本発明に係る離脱基を有するカプラーを用いた記録材料は、同じ母核を有し、離脱基を持たないカプラーを用いた記録材料に比較して、画像部の発色性に優れていることがわかる。

【0168】

また、本発明の記録材料は、前記感熱記録材料のみならず、複写材料としても利用することができる。以下に、本発明の記録材料を複写材料に適用した例を示す。

(実施例24)

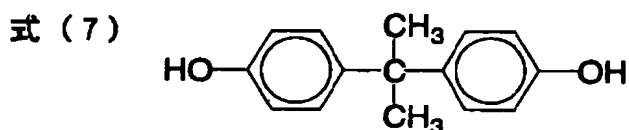
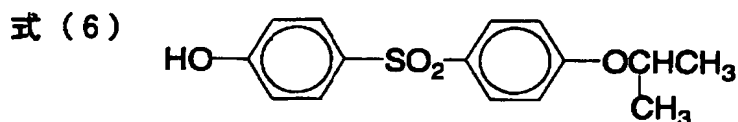
<マイクロカプセル液の調製>

ジアゾ化合物(例示化合物(D-6))2部、下記式(6)で表される化合物

1 部及び下記式 (7) で表される化合物 1 部を、酢酸エチル 5 部に添加して溶解した。

【 0 1 6 9 】

【 化 4 0 】



【 0 1 7 0 】

このジアゾ化合物等の溶液に、トリレンジイソシアネート (T D I) のイソシアヌレート体の構造を有するイソシアネート (スミジュール F L - 2 : 住友バイエルウレタン株式会社製の商品名) 3 部及びキシリレンジイソシアネート (X D I) のトリメチロールロパンアダクト体の構造を有するイソシアネート (タケネート D - 1 1 0 N : 武田薬品工業株式会社製の商品名) 3 部を添加し、攪拌混合した。

【 0 1 7 1 】

このようにして得られたジアゾ化合物、イソシアネート及び前記式 (6) 並びに式 (7) で表される化合物の酢酸エチル溶液を、ポリビニルアルコール (クラレ株式会社製 : P V A 2 1 7 E) 1 部が水 1 0 部に溶解している水溶液に混合し、乳化分散して平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ の乳化液を得た。得られた乳化液に水 1 0 部を加え、攪拌しながら 40°C に加温して壁形成物質であるイソシアネートを 3 時間反応させ、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ で、ジアゾ化合物及び式 (6) 並びに式 (7) で表される化合物を芯物質として含有するマイクロカプセルを得た。

上記のカプセル化反応は、水流ポンプによる $400 \text{ mmHg} \sim 500 \text{ mmHg}$ の減圧下で行った。

【 0 1 7 2 】

＜カプラー分散液の調整＞

カプラー（例示化合物（C-1））5部及び塩基トリフェニルグアニジン（B-1）5部を、ポリビニルアルコール5重量%水溶液100部に加え、サンドミルで24時間分散して平均粒径が $2\mu\text{m}$ の分散液を得た。

＜塗布液の調整＞

以上のようにして得られたジアゾ化合物のカプセル液10部に、上記カプラー分散液25部、40重量%炭酸カルシウム（白石工業製：ユニバー70）分散液10部、ステアリン酸アミド20重量%分散液5部、3,5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸亜鉛40重量%分散液2部、L-アスコルビン酸（武田薬品工業製：ビタミンC）5重量%液1部を加えて塗布液とした。

【0173】

＜複写材料の作製＞

上記塗布液を、コーティングバーを用いて平滑な上質紙（ $76\text{g}/\text{m}^2$ ）上に、乾燥重量で $5\text{g}/\text{m}^2$ （ジアゾ化合物としては $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 、L-Aアスコルビン酸としては $0.02\text{g}/\text{m}^2$ ）となるようにバー塗布し、 50°C で3分間乾燥して本発明の複写材料を得た。

【0174】

〔熱感度の評価〕

画像様に露光した後、 100°C に加熱したヒートブロックを2.5秒間複写材料に押し当て現像し、画像部の濃度をマクベス濃度計によって測定した。結果を表3に示す。

〔保存性の評価〕

得られた記録材料の保存性（生保存性）を評価するために、 40°C で相対湿度90%（90%RH）の暗所雰囲気中に、及び 60°C で相対湿度30%（30%RH）の暗所雰囲気中に、該記録材料を1日間放置する強制劣化テストを行い、各テスト前後の地肌濃度をマクベス濃度計で測定した。結果を表3に示す。

【0175】

（実施例25）

実施例24で使用したカプラー（C-1）を、カプラー（例示化合物（C-2

)) に変えた他は実施例 2 4 と全く同様にして塗布液を調整して複写材料を作製し、熱感度保存性の評価を行った。

(実施例 2 6)

実施例 2 4 で使用したカプラー (C-1) を、カプラー (例示化合物 (C-1 5) に変えた他は実施例 2 4 と全く同様にして塗布液を調製して複写材料を作製し、熱感度保存性の評価を行った。

【0 1 7 6】

(実施例 2 7)

カプラー (C-1) に対し、還元剤 (R-6) を 0.5 部添加した他は実施例 2 4 と全く同様にして塗布液を調製して複写材料を作製し、熱感度保存性の評価を行った。

【0 1 7 7】

(比較例 1 7)

カプラーとして (C-1) の代わりに同じカプラー母核を有し、離脱基の部位が水素原子であるカプラー (C-1') を使用した他は実施例 2 4 と全く同様にして塗布液を調整して複写材料を作製し、熱感度保存性の評価を行った。

【0 1 7 8】

【表 3】

	発色部		地肌部濃度		
	発色濃度	評価	保存前	40°C90%RH 1日後	60°C30%RH 1日後
実施例24	1.60	○	0.08	0.10	0.15
実施例25	1.50	○	0.08	0.12	0.14
実施例26	1.77	○	0.09	0.12	0.15
実施例27	1.85	○	0.08	0.09	0.13
比較例17	1.25	×	0.10	0.10	0.15

【0 1 7 9】

前記表 3 の結果より、本発明の記録材料は複写材料に適用しても、安定性と発色濃度にすぐれ、安定性も良好であることがわかった。また、画像様露光の後、加熱することで速やかに発色することが観察された。

【 0 1 8 0 】

【発明の効果】

本発明に係る離脱基を有するカプラーを用いたアゾ色素形成反応においては、カップリング速度の大幅な向上が見られる。また、本発明のアゾ色素形成反応に係る離脱基を有するカプラーを記録材料に応用すると、耐光性等の保存性を損なうことなく、大幅な発色性の向上が実現できる。

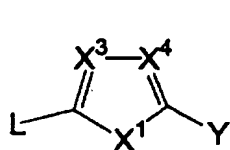
【書類名】 要約書

【要約】

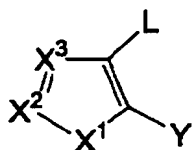
【課題】 カップリング活性が高く、安定なカプラーを用いた、反応速度が大幅に向上したアゾ色素形成反応、及び該カプラーを含む、安定性と発色性に優れた記録材料を提供する。

【解決手段】 ジアゾ化合物とカプラーとの反応によりアゾ色素を形成するカップリング反応であって、該カプラーが、そのカップリング部位に離脱基を有し、且つ、離脱基を有さないものより両者のカップリング反応速度が向上する。好ましくは反応速度定数 k が $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以上である。カプラーは、一般式 (1) 乃至 (5) で表わされる構造を有することが好ましく、式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に 5 員芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な原子団を表し、 L は、ジアゾ化合物とカップリングする際に離脱可能な置換基を、 EWG^1 、 EWG^2 、 EWG^3 は、それぞれ独立に電子吸引性基を表わす。

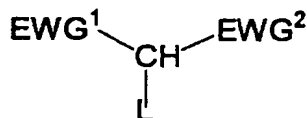
【化 1】



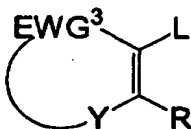
(1)



(2)



(3)



(4)



(5)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社